Infrarotspektroskopische Untersuchung der Kinetik des H-D-Austausches der Hydroxylgruppen von γ-Aluminiumoxid in Gegenwart von Platin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Egon Denecke
aus Kiel

Düsseldorf 1984

Infrarotspektroskopische Untersuchung der Kinetik des H-D-Austausches der Hydroxylgruppen von γ-Aluminiumoxid in Gegenwart von Platin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktergrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Egon Denecke
aus Kiel

Düsseldorf 1984

Tag der mündlichen Prüfung: 17.2.84

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1980 bis November 1983 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter Leitung von Herrn Professor Dr. E.Baumgarten durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Baumgarten möchte ich für die Überlassung des Themas und für seine stete Diskussionsbereitschaft herzlich danken.

Dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus sei für das Interesse an der Arbeit und für die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts gedankt.

Die Guinier-Aufnahmen wurden am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf durchgeführt. Dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. D. Mootz danke ich für die freundliche Erlaubnis zur Durchführung der Aufnahmen, Herrn Beister für die Anleitung zur Bedienung der Kamera.

Den Mitarbeitern der Firma Degussa in Wolfgang bei Hanau, insbesondere Herrn Dr. Ettlinger und Herrn Dr. Seibold, möchte ich für die Durchführung der transmissionselektronischen Aufnahmen danken.

Frau U. Köhler danke ich für die Durchführung einiger analytischer Bestimmungen und die Überlassung des Platinkomplexes.

INHALT

1	EINLEITUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG	4
3	THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNG DES SPILLOVER EFFEKTES	6
4	EXPERIMENTELLES	8
4.1	Apparativer Aufbau	8
4.2	Reinigung der verwendeten Gase	8
4.3	Versuchsdurchführung	10
5	CHARAKTERISTISCHE AUSTAUSCHREAKTIONEN	12
5.1	Messungen auf trockenen Presslingen bei hohen Temperaturen	12
5.2	Messungen auf feuchten Presslingen bei niederen Temperaturen	14
5.3	Unterschiede in den Spektren assoziierter Hydroxyl- und Deuteroxylbanden	18
5.4	Austauschverhalten physisorbierten Wassers	20
5.5	Versuchsauswertung und Bezeichnung wichtiger Größen	23
6	CHARAKTERISIERUNG DER PRESSLINGE	25
6.1	Probenvorbereitung	
6.2	Die Oxidkomponente und die Struktur der Presslinge	26
6.3	Die Platinkomponente	33
6.3.1	Kenngrößen und Untersuchungsmethoden	33
6.3.2	Infrarotspektroskopische Bestimmung der Platinfläche	33
6.3.3	Durchmesser der Platinkristallite	39
7	ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHE UND HYDROXYLGRUPPEN	46
7.1	Isolierte Hydroxylgruppen	46
7.2	Rehydratisierung der Aluminiumoxid-oberfläche	51

7.3	Assoziierte Hydroxylgruppen durch Zwischenpartikelkontakt	56
8	KOHLENMONOXID UND WASSERSTOFF AUF PLATIN	58
8.1	Das Adsorbat Kohlenmonoxid/Platin	58
8.2	Das Adsorbat Wasserstoff/Platin	62
8.3	Wechselwirkung des Adsorbats Kohlenmonoxid/Platin mit Wasserstoff und Wasser	63
8.4	Einfluß von Wasserstoff- und Sauerstoffbehandlungen auf Pt/Al_2O_3-Katalysatoren bei hohen Temperaturen	74
9	ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN	76
9.1	Erste orientierende Messungen	76
9.2	Feuchtigkeitsabhängige Messungen	82
9.3	Temperaturabhängigkeit	91
9.4	Partialdruckabhängigkeit	94
9.5	Vergiftungsversuche mit Kohlenmonoxid	102
9.6	Sprunghafte Änderungen der Reaktivität	104
9.7	Der Isotopieeffekt	110
9.8	Abhängigkeit von der Verteilungsdichte des Platins	111
10	H-D-AUSTAUSCH UND RADIALDIFFUSION	116
11	AUSWERTUNG NACH ANDEREN KONZEPTEN	124
12	ZUSAMMENFASSUNG	132
	LITERATURVERZEICHNIS	136

1. EINLEITUNG

Der bifunktionelle Metall/Träger-Katalysator Platin/Aluminiumoxid wird seit 1949 zur katalytischen Reformierung (Platforming Verfahren) eingesetzt. Hierbei ist das Platin auf Aluminiumoxid-Pellets, die durch Siliziumdioxid und Halogene (Fluor oder Chlor) aktiviert sind, in feinverteilter Form niedergeschlagen. Die Kohlenwasserstoffe bestimmter Erdölfraktionen (Siedebereich 90-190°C) werden dampfförmig über den beschriebenen Katalysator in Festbettanordnung geleited und dort isomerisiert, cyclisiert und aromatisiert.

Zum Teil verlaufen die Reformierreaktionen nach einem bifunktionellen Mechanismus. Während man der metallischen Komponente hydrierende und dehydrierende Wirkung zuordnet, übernimmt der saure oxidische Träger die Isomerisierung der Olefine. Man kann die Arbeitsweise eines bifunktionellen Katalysators wie folgt vereinfacht beschreiben: Ein Stoff reagiert auf der einen Komponente zu einem Zwischenprodukt, das erst auf der anderen Komponente zum Endprodukt weiterreagieren kann. Der Mechanismus der bifunktionellen Katalyse beinhaltet also das Problem der Wanderung einer reaktiven Zwischenstufe über die Phasengrenze Metall/Träger.

Es ist allgemein anerkannt, daß molekularer Wasserstoff auf Metallen wie Platin dissoziativ chemisorbiert wird und der atomare Wasserstoff auf den nichtmetallischen Teil des Katalysators wandern kann. Dieser Effekt wird "Hydrogen Spillover" genannt. Er wurde in ersten Arbeiten bei Platin auf Siliziumdioxid im Gemenge mit Aluminiumoxid (1) und Platin auf Kohlenstoff (2) festgestellt.

Der hinübergewanderte Wasserstoff kann neben Hydrierungen in Gegenwart der Metallkomponente (1,3) nach Entfernung

der Metallkomponente zum Teil unerwartete Reaktionen hervorrufen (4,5).

Eine markante Beobachtung berichten Biachi et al. (4). Sie zeigen, daß Aluminiumoxid, das mit einem nickelbelegtem Katalysator vorher bei 300°C unter Wasserstoffatmosphäre in mechanischem Kontakt gewesen ist, Ethylen bei Raumtemperatur in Gegenwart von Wasserstoff hydriert nach Entfernung des metallbelegten Katalysators. Das bei 300°C in Abwesenheit von Nickel wasserstoffbehandelte Oxid zeigt diese Fähigkeit nicht. Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem der vom Nickel auf das Oxid gewanderte Wasserstoff bei Anwesenheit von molekularem Wasserstoff die Hydrierung durch folgende Kettenreaktion bewirkt:

H_2 (g,Ni)	-	2H (ads,Al_2O_3)	Start
C_2H_4 (ads.or g.) + H (ads)	-	C_2H_5 (ads)	
C_2H_5 (ads) + H_2 (g)	-	C_2H_6 (g) + H (ads)	
C_2H_5 (ads) + H (ads)	-	C_2H_6 (g)	Abbruch

Für die industrielle Praxis zur Gewinnung klopffester Treibstoffe sind die beim Reformierprozess im allgemeinen intermediär stattfindenden Dehydrierungen von Bedeutung. Fujimoto und Toyoshi (6) berichten über einen "Reverse Hydrogen Spillover" Effekt: Der Kohlenwasserstoff gibt auf dem Träger (in diesem Falle Kohlenstoff) Wasserstoff ab. Dieser wandert zum Metall (Pt) und wird dort molekular desorbiert.

Über die Natur des aktivierten Wasserstoffs und seinen Transportmechanismus kommen zahlreiche Experimentatoren zu verschiedenen Aussagen. Bei einer näheren Betrachtung widersprechen sich diese Aussagen nicht, wenn man die Verschiedenartigkeit der untersuchten Systeme und durchgeführten Experimente berücksichtigt.

Levy und Boudart (7) zeigen, daß der wandernde Wasserstoff neben reduzierendem auch protonischen Charakter haben kann. Sie reduzieren mit Platin vermengtes

Wolframtrioxid (WO_3) bei Gegenwart von adsorbiertem Wasser oder je eines niederen Alkohols als Cokatalysator zur Wolframbronze (H_xWO_3(x 0.35)). Aus der Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Protonenaffinität des eingesetzten Cokatalysators schließen sie auf folgenden Mechanismus : Bildung eines solvatisierten Protons auf dem Platin und schnelle Diffusion in der Adsorbatschicht zu den Reduktionsplätzen. Vom Elektron aus gesehen sieht der Weg aus wie folgt: Übertritt über die Phasengrenze Platin/Oxid und Wanderung über das Leitfähigkeitsband des Oxids.

In diesem Zusammenhang ist die Bedeutung von Wasser und organischen Verunreinigungen als sogenannte Brückenbildner zwischen Metall und Träger zu erwähnen. Die Reduktion im System Pt/WO_3 findet ohne Gegenwart von Wasser nicht statt (8). Die Wirkung von Wasser als Cokatalysator besteht nicht nur in der Bereitstellung einer leitenden Schicht sondern ermöglicht erst den Übertritt auf das Oxid.

In dem von Neikam und Vannice (9) untersuchten System Pt/Ce-Y-Zeolith wandert der Wasserstoff offensichtlich in atomarer Form. Hier wirken Beimengungen von Anthracen und Perylen brückenbildend.

2. PROBLEMSTELLUNG

Im Arbeitskreis von Baumgarten war der bifunktionelle Metall/Träger-Katalysator Pt/Al_2O_3 Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Durch gaschromatographische Verfolgung der Umsetzung von Modellkohlenwasserstoffen konnten Beiträge zum Problem der bifunktionellen Katalyse geleistet werden (10). Parallel dazu wurde die Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffe mit dem Katalysator infrarotspektroskopisch verfolgt (11). In anschliessenden Untersuchungen über den H-D-Austausch zwischen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen und den Hydroxylgruppen von Aluminiumoxid (12,13) stand die Frage nach der Anwendung der Austauschreaktionen als Sonde zum Nachweis reaktiver Zentren im Vordergrund.

Erste Messungen mit platinhaltigen Presslingen (13) zeigten einen positiven katalytischen Effekt des Platins. Dies stand im Gegensatz zu den Berichten von Hall und Lutinski (14). Auch Carter et al. (15) fanden eine Beschleunigung der Austauschrate nur auf Presslingen mit geringem Platingehalt (ca. 10^{-3} Gew.%). Eischens und Pliskin erwähnen schon 1958 (16) einen relativ schnellen Isotopenaustausch zwischen den Hydroxylgruppen platinbelegten Siliziumdioxids und Deuterium bei Raumtemperatur. Auf einer reinen Siliziumdioxid-Probe war unter gleichen Bedingungen kein Austausch zu verzeichnen.

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Kinetik des Austausches auf Aluminiumoxid bei Gegenwart von Platin zu klären. Es sollte ein geschlossenes Bild über diesen bisher nur bruchstückhaft beschriebenen Vorgang erarbeitet werden.

Durch regelmäßige Kontrolle der Banden des linear gebundenen Kohlenmonoxids und des brückenförmig gebundenen Kohlenmonoxids auf Platin sollte die Dispersion und die Struktur der Platinkristallite überprüft werden.

Es erwies sich als notwendig, eigene Erfahrungen mit dem Adsorbatsystem Kohlenmonoxid/Platin mit den zahlreichen Literaturerfahrungen zu vergleichen, um verläßliche Aussagen treffen zu können.

Der H-D-Austausch auf platinbelegtem Aluminiumoxid ist im Hinblick auf den in der Einleitung beschriebenen Effekt "Hydrogen Spillover" von Interesse. Im Falle einer positiven katalytischen Wirkung des Platins erwartet man folgenden Ablauf: dissoziative Chemisorption des Wasserstoffs auf dem Platin, Übertritt reaktiver Spezies auf das Oxid, Diffusion auf dem Oxid und Austausch mit den Hydroxylgruppen.

In diesem Zusammenhang ist eine im Laufe dieser Arbeit erschienene Veröffentlichung von Interesse. Sheng und Gay (17) untersuchen protonenresonanzspektroskopisch bei Raumtemperatur auf bei 400°C ausgeheiztem Pt/SiO_2 und Pt/Al_2O_3 adsorbierten Wasserstoff. Sie können die Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Oxid-Hydroxylwasserstoffe bei Gegenwart von Platin in Wasserstoffatmosphäre nur durch Dipol-Dipol-Relaxation mit einer vom Platin zugewanderten Wasserstoffspezies erklären. Ein gleichzeitig durchgeführter Deuteriumaustausch zeigt, daß für die Mehrzahl der OH-Gruppen auf SiO_2 die Austauschgeschwindigkeit klein ist im Vergleich zur reziproken Spin-Gitter-Relaxationszeit. Dies würde bedeuten, daß Wasserstoff bei Raumtemperatur schnell vom Platin auf das Oxid wandert, dort fest gebunden wird und nicht mit den Hydroxylgruppen austauscht.

3. THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNG DES SPILLOVER EFFEKTES

Das Problem des Wasserstoffübertritts vom Platin auf das Oxid ist schon in den Arbeiten von Levy und Boudart(5) und Neikam und Vannice (7) im Zusammenhang mit der Wirkung von Wasser bzw. Perylen als Brückenbildner angesprochen worden.

Die endotherme Dissoziationsenergie des Wasserstoffs beträgt 435 $kJmol^{-1}$. Bei der dissoziativen Chemisorption von H_2 auf Platin werden 83.5 bis 104 $kJmol^{-1}$ frei (18,19) Der Energieinhalt einer Pt-H-Bindung beträgt demnach mindestens 250 $kJmol^{-1}$.
Es gibt zwei Wege, die einen nicht zu stark endothermen Spillover-Prozess thermodynamisch möglich machen:

1. Im gleichen Elementarschritt, in dem die Platin--Wasserstoff-Bindung gelöst wird, wird in endothermer Reaktion eine neue Bindung gebildet.
   Es gibt Abschätzungen nach denen die Bildung eines solvatisierten Protons aus einem chemisorbierten Wasserstoff und Wasser in der Tat exotherm ist (7). Hiernach hätte in dem von Levy und Boudart untersuchten System Pt/WO_3 das brückenbildende Wasser nicht nur die Wirkung, die Aktivierungsenergie des Grenzflächenüberganges und der Diffusion herabzusetzen, sondern begünstigt den Vorgang auch im thermodynamischen Sinne.

2. Der wandernde Wasserstoff wird auf starken Adsorptionsplätzen des Trägers gebunden oder dort in stark exothermer Reaktion verbraucht.
   Experimentatoren, die mit reinen, hochausgeheizten Systemen arbeiten, stellen fest, daß erst bei höherer Temperatur (ab 300°C) ein merklicher Spillover Effekt zu verzeichnen ist und der hinübergewanderte

Wasserstoff relativ fest auf dem Träger gebunden wird.

Kramer und Andre (20) arbeiten mit bei 550°C ausgeheiztem γ-Aluminiumoxid. Sie erhalten für das platinbelegte Aluminiumoxid nach einer Wasserstoffbehandlung bei 400°C den gleichen Peak im temperaturprogrammierten Desorptionsspektrum (TPD) bei 480°C wie für reines Aluminiumoxid nach einer Hochfrequenzentladung in einer Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.

Dieser bei 480°C desorbierten Wasserstoffspezies ist eine Aktivierungsenergie der Desorption von 188 $kJmol^{-1}$ zuzuordnen. Die Oberflächenkapazität für diesen Wasserstoff beträgt 1.5 bis $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm^2. Diese Zahl ist klein gegenüber der möglichen Zahl von Hydroxylgruppen ($2 \cdot 10^{15} cm^{-2}$). Offensichtlich wird der adsorbierte Wasserstoff auf besonders energiereichen Oberflächenplätzen (Oberflächendefektstellen, exponierte Aluminiumatome, Eisenspuren) auf dem Oxid adsorbiert.

4. EXPERIMENTELLES

4.1 Apparativer Aufbau

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Fourier-IR-Spektrometer FTS-14 (Firma Digilab) in einem Fließsystem mit in (21) beschriebenen Küvetten durchgeführt. Der Abstand zwischen den Siliziumfenstern betrug abweichend von (21) nicht 0.95 sondern 5 mm. Die Grundlagen der Fourier-IR-Spektroskopie und ihre Vorteile gegenüber der dispersiven Methode sind beschrieben in (22). Für die Zuleitung und Reinigung der verwendeten Gase wurde eine vorhandene Apparatur (23) umgebaut und erweitert (Abbildung 1).

4.2 Reinigung der verwendeten Gase

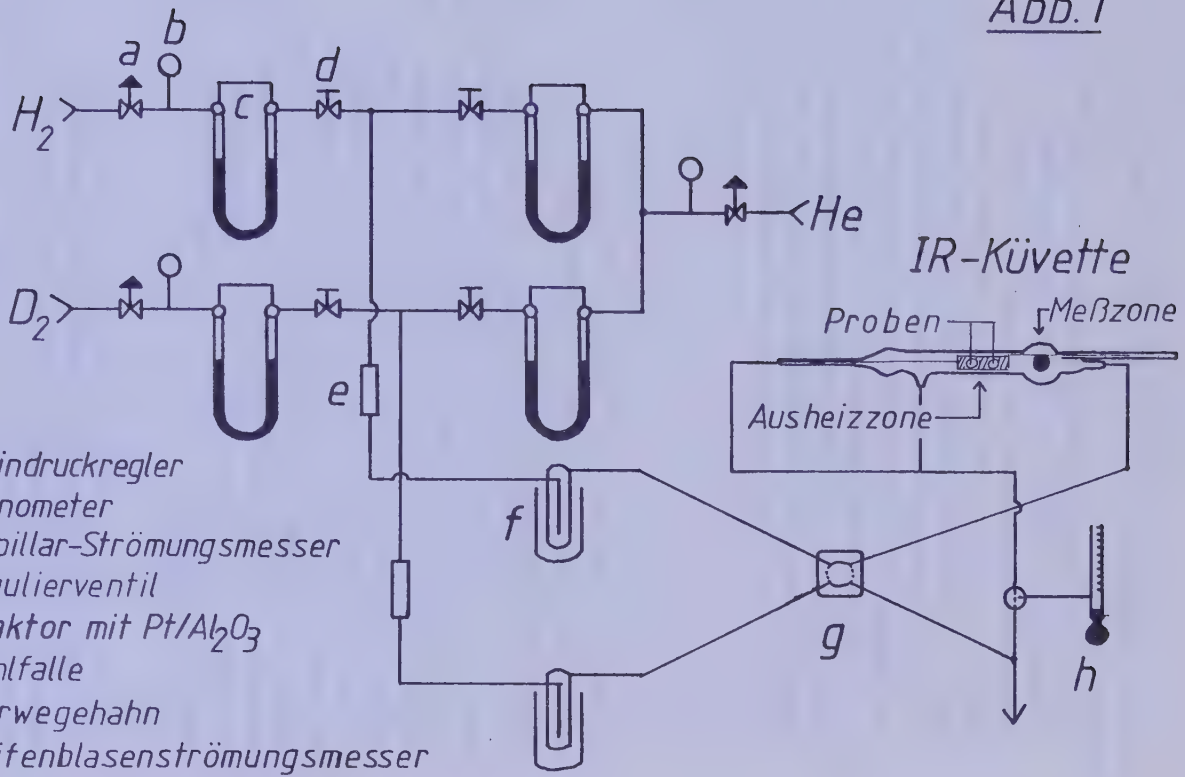
Eine Aufstellung der verwendeten Gase erfolgt in Tabelle 1:

Gas	Gehalt	Hersteller
Helium	99.996	Messer Griesheim
Wasserstoff	99.999	Linde
Deuterium	99.5	Merck-Schuchard
Kohlenmonoxid	99.0	Linde
Sauerstoff	99.995	Messer Griesheim

Tab. 1 Verwendete Gase

Die in den zum Austausch verwendeten Gasen (He, H_2, D_2) vorhandenen Sauerstoffreste reagieren mit Wasserstoff bzw. Deuterium in Gegenwart von Platin zu Wasser. Die Presslinge werden dadurch merklich feuchter. Durch folgende Maßnahmen war es möglich, den Bedeckungsgrad

Abb. 1


a
b
c
d
H_2
D_2
He
e
f
g
h
IR-Küvette
Proben
Meßzone
Ausheizzone
a: Feindruckregler
b: Manometer
c: Kapillar-Strömungsmesser
d: Regulierventil
e: Reaktor mit Pt/Al_2O_3
f: Kühlfalle
g: Vierwegehahn
h: Seifenblasenströmungsmesser

mit OH- bzw. OD-Gruppen während der Austauschreaktionen konstant zu halten:

1. Für Helium und Wasserstoff wurden käufliche Reinigungspatronen (Oxisorb,Messer Griesheim) auf den Druckflaschen angebracht. Nach Angaben des Herstellers entf nen sie Sauerstoff und Wasser bis unter Restgehalte von 0.1 bzw. 0.2 vpm. Deuterium wurde weiterhin mit Hilfe eines BTS-Katalysators gereinigt.
2. Die Gemische He/H_2 bzw. He/D_2 wurden zusätzlich je durch einen auf 200°C geheizten mit platinhaltigem Aluminiumoxid gefüllten Reaktor mit nachgeschalteter Kühlfalle geleitet. Außerdem wurden die Gasleitungen ständig durch einen leichten Heliumstrom gespült.

4.3 Versuchsdurchführung

Die Proben wurden bei einer bestimmten Temperatur ausgeheizt, gegebenenfalls wiederbewässert (Kap. 7.2) und auf die Messtemperatur abgekühlt.

Durch Umlegen des Vierwegehahnes (Abb. 1) wurden die während der Vorbereitungsphase hinsichtlich ihres Partialdrucks eingestellten Mischungen für den Reaktionsbeginn in die Küvette geleitet und nach 15 s die Datenaufnahme begonnen. Bei dem eingesetzten Volumenstrom von 50 ml/min war mit einem Reaktionsanfang nach etwa 25 s zu rechnen. Um den meist schnellen Anfangsteil zu erfassen wurden zu Beginn bis zu sieben 4-Scan-Interferogramme nacheinander gesammelt. Bei der gewählten Auflösung von 8 cm^{-1} betrug die Dauer einer 4-Scan-Aufnahme 15 s (einschließlich Datenübertragungszeiten) bzw. 20 s nach Umrüsten des Gerätes im April 1982.

Für die meisten Messungen wurden die Presslinge deuteriert und anschließend der H-D-Austausch an Hand der Abnahme der OD-Banden zeitlich verfolgt. Ein solches Vorgehen hat zwei Vorteile:

1. Im OD-Bereich gibt es wegen der geringeren Streuverluste ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zum höherfrequenten OH-Bereich.

2. Das Deuterieren der Probe in der Ausheizzone erfolgt bei den gegenüber den Meßtemperaturen meist erheblich höheren Ausheiztemperaturen schneller und man spart Deuterium.

Bei 4-Scan-Aufnahmen ist der OH-Bereich wegen eines schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses weniger gut für eine quantitative Auswertung geeignet. Auf sehr feuchten Presslinge treten Probleme bei der Wahl eines geeigneten Untergrundes für den OH-Bereich auf, weil die Bande der assoziierten OH-Gruppen in den OD-Bereich hineinreicht (Kap. 7.2).
Zur Messung der Umkehrreaktion wurde das Anwachsen der OD-Banden im He/D_2-Strom verfolgt.

Einstellung der Partialdrücke:

Die Kapillar-Strömungsmesser (Abb. 1) wurden mit einem Vordruck von 0.2 bar (0.4 bar für Deuterium) betrieben und hinsichtlich des Gasvolumenstromes geeicht. Die Gase wurden so gemischt, daß sich am Küvettenausgang ein Gesamtvolumenstrom von 50 ml/min ergab. Die Partialdruckangabe bezieht sich auf das Verhältnis des Volumenstromes der Komponente zum Gesamtvolumenstrom.

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden mit Presslingen von Aluminiumoxid-C (Hersteller: Fa. Degussa) durchgeführt. Ihre Herstellung und Imprägnierung mit Platin werden in Kapitel 6.1 beschrieben.
Angaben zur Versuchsauswertung und Bezeichnung von Größen erfolgen in Kapitel 5.6.

5. CHARAKTERISTISCHE AUSTAUSCHREAKTIONEN

5.1 Messungen auf trockenen Presslingen bei hohen Temperaturen

Die Abbildungen 2,3 und 4 zeigen einige zeitliche Abfolgen von Spektren unter zwei für diese Arbeit charakteristischen Bedingungen. Abbildung 2 zeigt den H-D-Austausch auf einem hochausgeheizten (530°C), trockenem Pressling bei einer Meßtemperatur von 205°C. Nach dieser Ausheizbehandlung sieht man nur Banden isolierter OD-Gruppen im Bereich 2700 - 2800 cm^{-1} bzw. OH-Gruppen im Bereich 3650 - 3800 cm^{-1}. Ein gewisser Restanteil von durch Wasserstoffbrücken gestörter OD- bzw. OH-Banden deutet sich durch das flache Auslaufen am langwelligen Ende der Banden an. Er beruht wahrscheinlich auf Zwischenpartikelkontakt (Kap. 7.3).

Die Spektren sind in Extinktion mit dem unter gleichen Bedingungen hydrierten Pressling als Untergrundspektrum aufgetragen. Mit dem Abfall der OD-Banden wachsen die OH-Banden synchron an. Letzteres erkennt man am Verschwinden der "negativen Extinktion" im OH-Bereich. Die Summe der integralen Extinktionen von OH- und OD--Banden bleibt konstant. Der Pressling ist während der Austauschreaktion nicht feuchter geworden. Diese Bedingung müssen alle Versuche erfüllen, die zur kinetischen Auswertung herangezogen werden.

Grundsätzlich ist eine kinetische Auswertung der Extinktionen nur sinnvoll, wenn die einzelnen Banden nicht sehr verschieden schnell austauschen. Auch diese Voraussetzung ist hier erfüllt.

Abbildung 2: Austausch der OD-Guppen einer bei 530°C ausgeheizten Pille gegen Wasserstoff bei 205°C
1: 2790 cm^{-1} 2: 2745 cm^{-1} 3: 2715 cm^{-1}
Platingehalt 10%

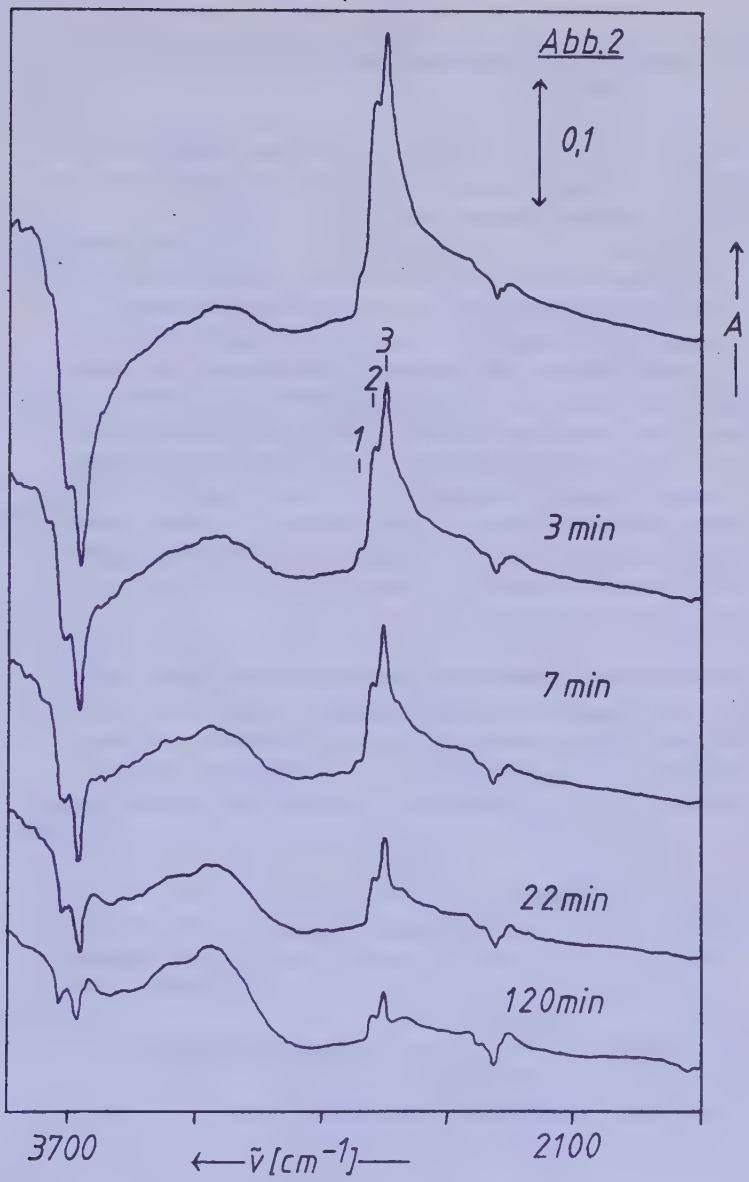


Abb.2
0,1
A
3
2
1
3 min
7 min
22 min
120 min
3700
$\leftarrow \tilde{\nu}\,[cm^{-1}] \rightarrow$
2100

5.2 Messungen auf feuchten Presslingen bei niederen Temperaturen

Anders liegen die Verhältnisse unter den Bedingungen der Spektren der Abbildungen 3 und 4. Hier sind die Presslinge bei 92°C feucht gemacht (Kap. 7.2).
In Abbildung 3 sind die Spektren einer Austauschreaktion mit der leeren Küvette als Untergrund aufgetragen. Die Grundlinie ist wegen des nach niederen Wellenzahlen hin abnehmenden Streuvermögens zunächst schräg abfallend. Sie steigt ab 1700 cm^{-1} wieder steil an wegen der beginnenden Eigenabsorption des Aluminiumoxids (Al-O-Schwingung).
Der große Feuchtigkeitsgehalt macht sich durch das Auftreten eines breiten asymmetrischen "Berges" bemerkbar. An seiner steilen hochfrequenten Flanke sind noch je zwei Banden isolierter OH- bzw. OD-Gruppen zu erkennen. Die im Bereich 1700 bis 1100 cm^{-1} durch physisorbiertes Wasser auftretenden Veränderungen werden in Kap. 5.4 an Hand von Abbildung 5 besprochen.

Es ist nicht sinnvoll,die Spektren mit der zuvor unter gleichen Bedingungen feucht gemachten hydrierten Pille als Untergrund aufzutragen, da die wesentlich breitere OH-Bande weit in den OD-Bereich hineinreicht. Vielmehr wurden hier wie in Abbildung 4 gezeigt die Spektren gegen eine hochausgeheizte hydrierte Pille aufgetragen. Dadurch

Abbildung 3: Austausch der OD-Gruppen eines bei 92°C feucht gemachten γ-Al_2O_3 Presslings (Platingehalt 10%) mit Wasserstoff, aufgetragen ist der gesamte zugängliche Spektralbereich (3900 - 1100 cm^{-1}) mit der leeren Küvette als Untergrund
Meßtemperatur: 34°C Wasserstoffpartialdruck: 70 Torr
1: 1640 cm^{-1} 2: 1445 cm^{-1} 3: 1218 cm^{-1}
4: 3730 cm^{-1} 5: 3678 cm^{-1} 6: 3450 cm^{-1}
7: 2752 cm^{-1} 8: 2715 cm^{-1} 9: 2650 cm^{-1}

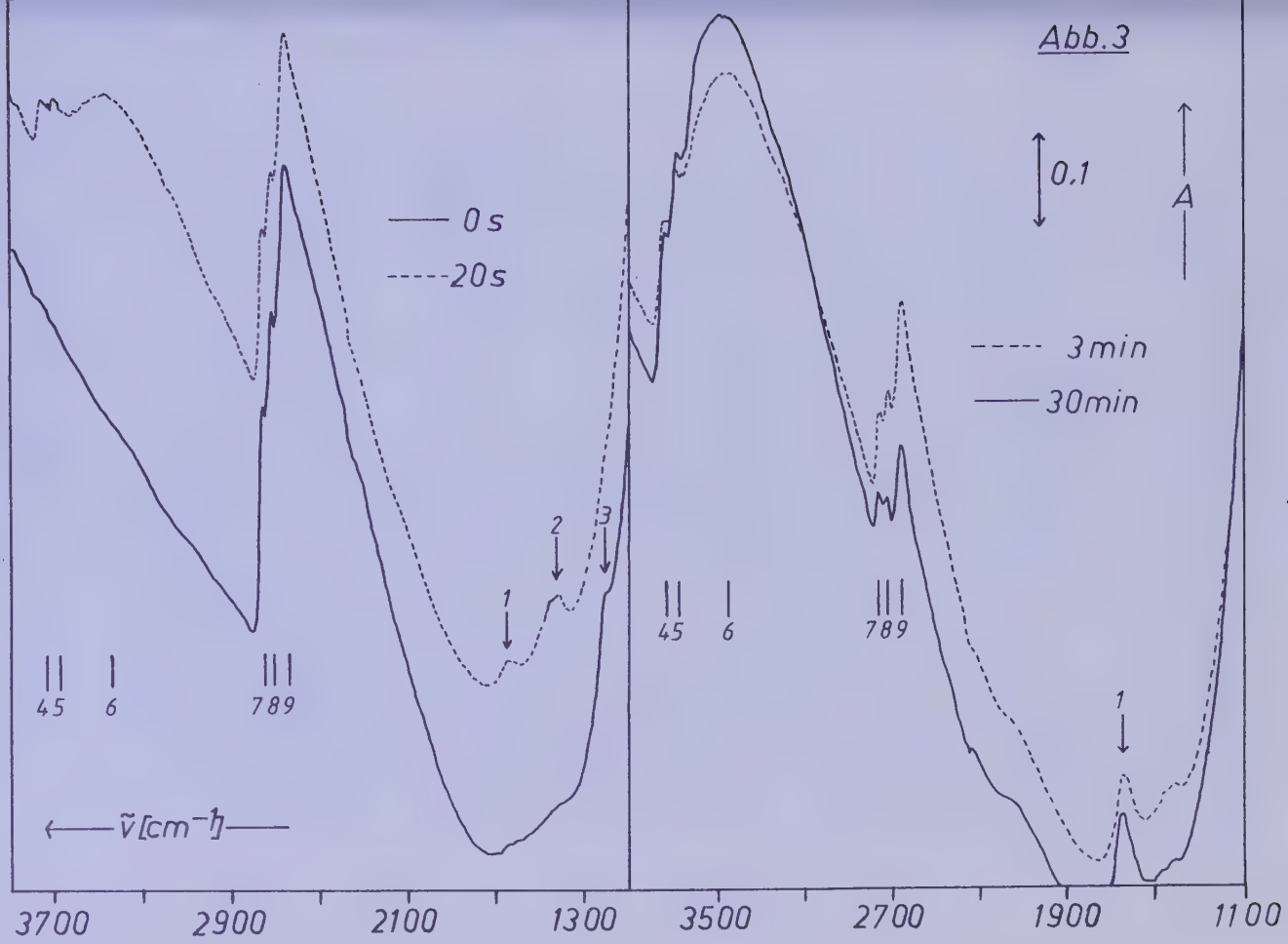


Abb.3
0 s
20s
3min
30min
0.1
A
1
2
3
45
6
789
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
3700
2900
2100
1300
3500
2700
1900
1100

erreicht man einen geraden Untergrund für den wichtigen Anfangsteil der Reaktion und erst nach fortgeschrittenem Austausch hebt sich der Untergrund und die OD-Restbande erscheint als Schulter auf der inzwischen angewachsenen OH-Bande.

In Abbildung 4 stehen sich in Reaktion (linke Seite) und Umkehrreaktion (rechte Seite) jeweils die Spektren gleicher Extinktion der Bande 2715 cm^{-1} gegenüber.
Die Abbildung zeigt qualitativ zwei für die Austauschreaktionen unter diesen Bedingungen charakteristische Merkmale:

1. Bei der Hydrierung wird der Assoziatberg bei niederen Wellenzahlen schneller abgebaut im Vergleich zur Bande 2715 cm^{-1}. Bei der Deuterierung wächst er wieder schneller an.
   Es wird im Laufe der Arbeit zu diskutieren sein, inwieweit dies auf einen schnelleren Austausch assoziierter OH- bzw. OD-Gruppen oder auf einer ungleichmäßigen Befeuchtung (Kap.7.3) beruht und feuchtere Bezirke besser durch die austauschenden Teilchen erreicht werden.
2. Es verbleibt nach schnellem Reaktionsbeginn eine Restkonzentration an OD-Banden (ca. 10 bis 20%), die extrem langsam austauscht.
   Man wird hinterfragen müssen, ob es nicht bedingt durch die Struktur der Presslinge (Kap. 6.2) oder die Natur der Oberflächenbelegung (Kap. 7.2) schwer zugängliche Bezirke auf dem Oxid gibt.

Abbildung 4: Austausch der OD-Gruppen eines bei 92°C feucht gemachten Presslings (Platingehalt 0.17%),
Untergrund: hochausgeheizter hydrierter Pressling
Meßtemperatur: 92°C Wasserstoffpartialdruck: 70 Torr
linke Seite: Verschwinden der OD-Bande im He/H_2-Strom, Abbruch nach 20 min
rechte Seite: Umkehrreaktion

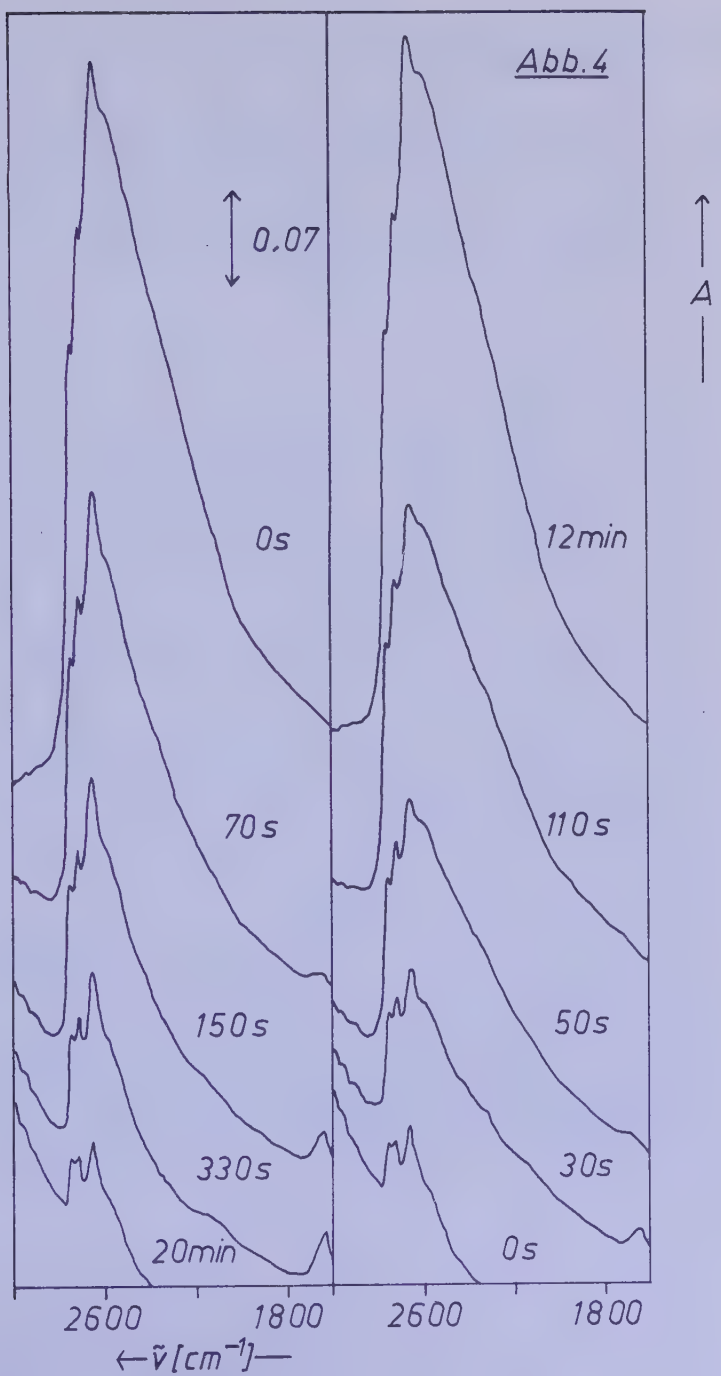


Abb.4
0,07
A
0s
12min
70s
110s
150s
50s
330s
30s
20min
0s
2600
1800
2600
1800
←ṽ [cm⁻¹]—

5.3 Unterschiede in den Spektren assoziierter Hydroxyl- und Deuteroxylbanden

In Abbildung 3 fällt die starke Stauchung des OD-Bereiches gegenüber dem OH-Bereich auf. Nach einer Umkehrung des Austausches wird wieder das ursprüngliche Spektrum der deuterierten Pille erreicht. Es liegt keine Feuchtigkeitszunahme vor. Die Stauchung ist also auf den Isotopeneffekt zurückzuführen.

Bei einer näheren Betrachtung zeigen sich Unterschiede im Stauchungsverhalten zwischen isolierten und assoziierten Hydroxylgruppen.

Die Differenz zwischen der hochfrequentesten und der niederfrequentesten OH-Gruppe, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde (Kap. 7.1, Tabelle 4), beträgt 145 cm^{-1}. Im OD-Bereich ist sie 106 cm^{-1}. Der Isotopiefaktor liegt für alle Banden bei 0.737. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit Werten für andere Oxide (24).

Der Isotopiefaktor für die Maxima der Assoziatberge unter den Bedingungen der Abbildung 3 (3450 und 2650 cm^{-1}) beträgt 0.768. Multipliziert man die Wellenzahl des Maximums im OD-Bereich (2650 cm^{-1}) mit dem Kehrwert des Isotopiefaktors für die isolierten OH-Banden (1.357), so erhält man den Wert 3596 cm^{-1}.

Tatsächlich liegt das Maximum des Assoziatberges auf relativ trockenen Presslingen noch bei ca. 3600 cm^{-1} (11,27). Wie aus (11,27) zu entnehmen ist, wird dieses Maximum mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt kontinuierlich zu niederen Wellenzahlen verschoben, unter den Bedingungen dieser Arbeit bis 3450 cm^{-1}. Ein vergleichbarer Wert bei 98°C (28) liegt bei 3455 cm^{-1}.

Diese Verschiebung ist für das Maximum des OD-Berges nicht zu verzeichnen. Offenbar nehmen OH-Assoziate, die bei höherem Feuchtigkeitsgehalt auftreten, eine Sonderstellung ein.

Dieses unterschiedliche Verhalten assoziierter OH- und OD-Gruppen ist offensichtlich auf Siliziumdioxid weniger stark ausgeprägt. Tyler et al. (25) finden auf diesem Oxid unter mit dieser Arbeit vergleichbar feuchten Bedingungen für die isolierte OH-Gruppe (3745 bzw. 2755 cm^{-1}) einen Isotopiefaktor von 0.7355 und für den Assoziatberg (3550 bzw. 2620 cm^{-1}) 0.738. Entsprechend ist die integrale Extinktion im OD-Bereich um den Faktor 0.736 kleiner. In dieser Arbeit beträgt er auf Aluminiumoxid unter den Bedingungen von Kapitel 5.2 0.625.

Die Potentialkurven von Hydroxylgruppen weisen im Vergleich zu den Potentialkurven von Deuteroxylgruppen eine deutlich höhere Anharmonizität auf. Hiermit läßt sich die Abweichung des experimentell gefundenen Isotopiefaktors (0.737) vom theoretischen Wert (0.7276) erklären. Kazanskii (24) errechnet mit Hilfe der Wellenzahlen von Obertonschwingungen um den Faktor 1.27 bis 1.36 größere Anharmonizitätskoeffizienten für die Potentialkurven der OH-Gruppen einiger Oxide.

Eine mögliche Erklärung für die starke Stauchung des OD-Bereiches auf γ-Al_2O_3 wäre also in einem besonders großen Anharmonizitätsunterschied zwischen den Potentialkurven assoziierter OH-Gruppen und den Potentialkurven assoziierter OD-Gruppen zu suchen.

Es ist erwiesen, daß die Anharmonizität von Oberflächenhydroxylgruppen durch die Wechselwirkung mit basischen Molekülen zunimmt (26). Dies wird auch bei der Wechselwirkung der Hydroxylgruppen untereinander der Fall sein. Eine genaue Betrachtung der Wellenzahlverschiebung, die OH- und OD-Gruppen durch Adsorption von Benzol auf verschiedenen Oxiden erfahren (24), zeigt, daß die Anharmonizitätserhöhung für die OH-Gruppen in vielen Fällen etwas höher ausfällt.

Da durch die Anharmonizitätserniedrigung die Aktivierungsbarriere für einen Protonenübergang möglicherweise herabgesetzt wird, ist das beobachtete Sonderverhalten der assoziierten OH-Gruppen auf Aluminiumoxid auch für die H-D-Austauschkinetik unter Umständen von gewisser Bedeutung.

5.4 Austauschverhalten physisorbierten Wassers

Unter den beschriebenen feuchten Reaktionsbedingungen ist Wasser auf dem Oxid physisorbiert. Den Abbildungen 5 und 6 ist das Austauschverhalten des physisorbierten Wassers, angezeigt durch die Banden 1: 1640 cm^{-1}(H_2O), 2: 1445 cm^{-1}(HDO) und 3: 1218 cm^{-1}(D_2O), zu sehen.

Der Schnittpunkt der Kurven für H_2O und D_2O fällt erwartungsgemäß mit dem Punkt zusammen, in dem die HDO--Kurve das Maximum erreicht (Abbildung 6). Während nach längeren Zeiten noch langsam austauschende Reste von OD-Gruppen verbleiben, tauscht das physisorbierte Wasser vollständig aus.

Bei der Hydrierung des Presslings steigt der Untergrund ab 1300 cm^{-1} mit fortschreitender Reaktion steil an und geht bei der Umkehrreaktion wieder zurück. Dieser Effekt tritt grundsätzlich beim Isotpenaustausch auf und ist auf feuchten Presslingen stärker als auf trockenen. Die Wahl eines Untergrundes für die Deformationsschwingung des schweren Wassers wird hierdurch erschwert.

Abbildung 5: Austauschverhalten des physisorbierten Wassers
Messtemperatur : 92°C Wasserstoffpartialdruck: 70 Torr
linke Seite: Austausch von D_2O über die Zwischenstufe des HDO zu H_2O (Untergrund: hydrierter Pressling)
rechte Seite: Umkehrreaktion (Untergrund: deuterierter Pressling)
1: 1640 cm^{-1} 2: 1445 cm^{-1} 3: 1218 cm^{-1}
gestrichelt: mögliche Lage des Untergrundes

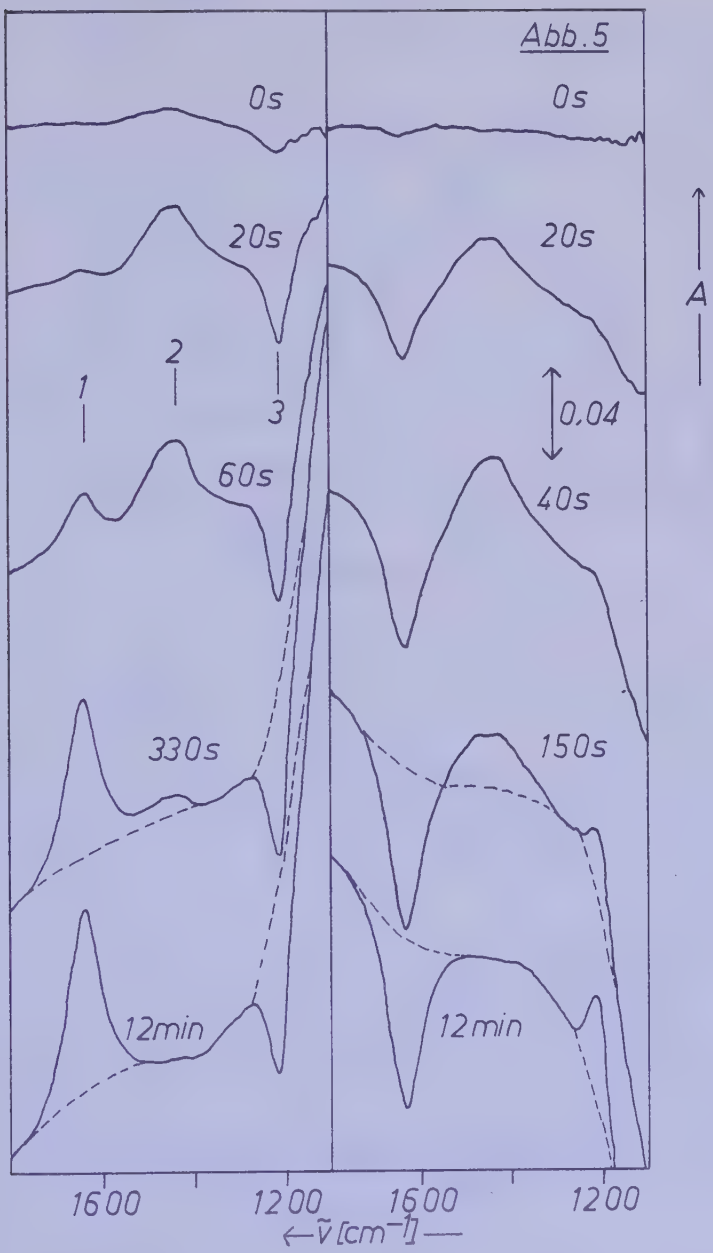
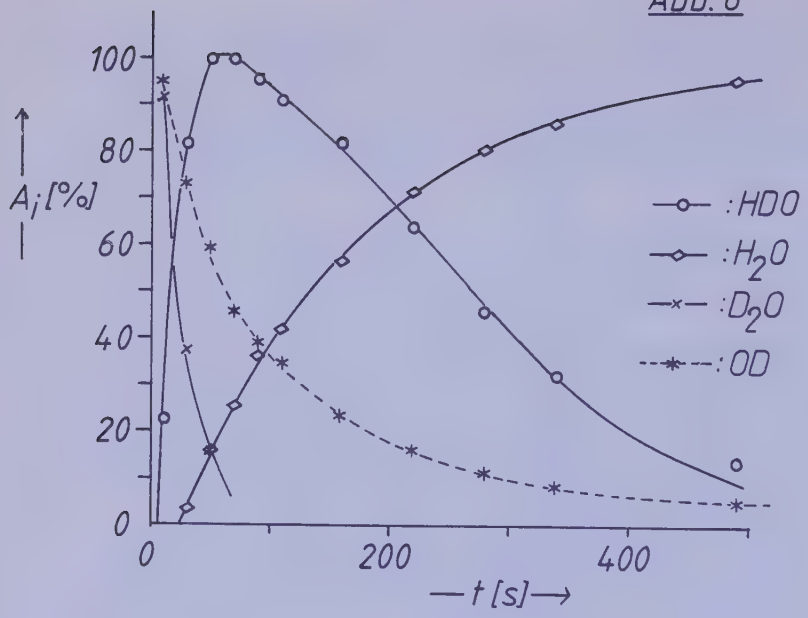
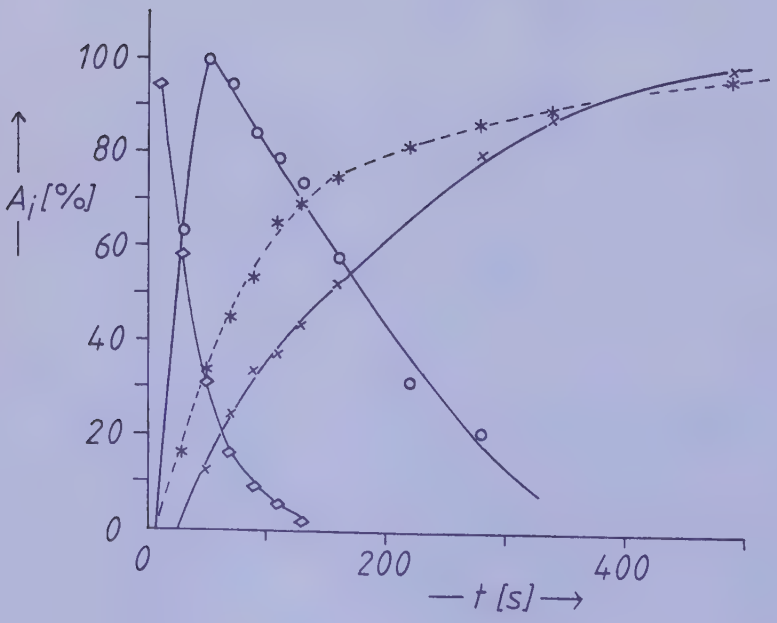


Abb.5
0s
0s
20s
20s
A
1
2
3
0.04
60s
40s
330s
150s
12min
12min
1600
1200
1600
1200
←ṽ [cm⁻¹]—

Abb. 6


100
80
60
40
20
0
A_i [%]
0
200
400
— t [s] →
: HDO
: H_2O
: D_2O
: OD


100
80
60
40
20
0
A_i [%]
0
200
400
— t [s] →

5.6 Versuchsauswertung und Bezeichnung wichtiger Größen

Alle Spektren wurden in Extinktion A ($A=\log_{10}(I_0/I)$) über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ als Energieeinheit aufgetragen. Die Untergrundspektren I_0 wurden wie in Kapitel 5.1 und 5.2 beschrieben gewählt.
Bei hochausgeheizten Presslingen (Kap.5.1,Abb.2) wurde sowohl die Extinktion der Bande 2715 cm^{-1} als auch die integrale Extinktion Ai ausgewertet. Unter feuchten Reaktionsbedingungen (Kap.5.2,Abb.4) wurden nur die integralen Extinktionen ausgewertet. Der Wellenzahlbereich, über den die Grundlinie gezogen wurde, ist bei den jeweiligen Meßreihen angegeben.

Die Extinktionswerte kann man auf die Durchstrahlung einer einzelnen Grenzfläche (Monoschicht) beziehen:

$$A_m = \frac{A \cdot F_p}{m_p \cdot F_s} \qquad [5.1]$$

F_s : spezifische Oberfläche (100 $m^2 g^{-1}$)
F_p : Fläche der Presslinge ($3.74 \cdot 10^{-4}$ m^2)
m_p : Masse der Presslinge in g abzüglich der Masse des Platins

Weiterhin ist die auf eine Monoschicht bezogene integrale Extinktion der Deuteroxylbanden, die sich vor Versuchsbeginn auf dem Pressling einstellt, wichtig. Sie wird kurz mit A_o bezeichnet und ist ein Maß für den Feuchtigkeitsgehalt.

Abbildung 6: Austauschverhalten physisorbierten Wassers auf einem platinbelegten γ-Al_2O_3-Pressling (Platingehalt 1%) verfolgt an Hand der Banden für die Deformationsschwingungen 1640 cm^{-1}(H_2O), 1445 cm^{-1}(HDO) und 1218 cm^{-1}(D_2O)
Meßtemperatur 92°C, Wasserstoffpartialdruck 70 Torr
oben: Hydrierung unten: Deuterierung

Alle Extinktionsgrößen und weitere häufig verwendete Abkürzungen seien in einer Tabelle aufgeführt:

A	Extinktion (engl. absorbance)
Ai	integrale Extinktion
Am (Aim)	(integrale) Extinktion bezogen auf eine Monolage nach Gleichung 5.1
A_o	auf eine Monolage bezogene integrale Extinktion der OD-Banden vor Versuchsbeginn
t	Zeit
p	Partialdruck
T_m	Meßtemperatur
T_a	Ausheiztemperatur
T_{re}	Rehydratisierungstemperatur

Tabelle 2 Verzeichnis der Abkürzungen

Die mit dem Beginn der Zeitnahme (Kap. 4.3) gestartete erste 4-Scan-Aufnahme (Dauer 15s bzw. ab April 82 20s) wurde auf die Reaktionszeit 5 bzw. 10s gesetzt. Es ergaben sich somit für die ersten Spektren Zeiten in Schritten von 15s von 5s an aufwärts bzw. in Schritten von 20s von 10s an aufwärts.

Auch nachdem das Konzentrations-Zeit-Gesetz der Austauschreaktion bekannt war, erschien es nicht sinnvoll, eine neue Anfangszeit zu extrapolieren und die Zeiten zu korrigieren. Der Wasserstoffstrom erreicht nicht sofort den ganzen Pressling. Es sind einige Sekunden für die Einstellung eines stationären Zustandes hinsichtlich des Wasserstoffangebotes in Kauf zu nehmen.

6. CHARAKTERISIERUNG DER PRESSLINGE

6.1 Probenvorbereitung

verwendetes Oxid: Aluminiumoxid-C (Hersteller: Fa.Degussa)
überwiegend γ-Aluminiumoxid
BET-Oberfläche 100 $m^2 g^{-1}$ (mit N_2)
Chlorgehalt: 0.44 %
Primärpartikeldurchmesser: 12 nm (29)

Imprägniertechnik: Der Platinkomplex Dinitritodiammin-platin(II) ($Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$) wurde in einer 25-prozentigen wässrig-ammoniakalischen Lösung (pH 11) bei 60°C gelöst und das Oxid zugegeben. Nach Einengung im Wasserstrahlvakuum wurde das imprägnierte Material bei 100°C getrocknet.

Pressbedingungen: Es wurden Presslinge von 13 bis 22 mg/cm^2 (Dicke ca. 0.2-0.3 mm) unter einem Druck von 118 MPa (1200 at) zwischen vorgepreßtem Filterpapier hergestellt. Für besondere Zwecke wurde ein Pressling unter 78.5 MPa (800 at) und einer unter 235 MPa (2400 at, Belastbarkeitsgrenze der Presse) hergestellt. Von anderen Autoren (32) werden Pressdrücke von ca. 138 MPa (20000 lb $inch^{-2}$) eingesetzt. Die Angaben in (33) über den Pressdruck von Aluminiumoxid-C von 15 MPa (150 kp cm^{-2}) sind anzuzweifeln. Unter diesen Bedingungen sind keine stabilen Presslinge zu erhalten.

Reduktionsbedingungen: Die Presslinge wurden langsam über einen Zeitraum von 1h auf 530°C im He-Strom hochgeheizt und noch ca. 4h im ungetrockneten He/H_2-Strom bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Behandlung waren die Presslinge chloridfrei gewaschen. Dies wird auch durch das Auftreten der höherfrequenten basischen OH-Gruppen angezeigt (30).

6.2 Die Oxidkomponente und die Struktur der Presslinge

Das durch Flammenpyrolyse erhaltene Aluminiumoxid-C liegt in porenfreien Primärkristalliten vor, die schon bei der Herstellung (31) zu Flocken von 100 bis 200 nm koaguliert werden. Durch das Aufschlämmen in wässrig-ammoniakalischer Lösung ändern sich BET-Oberfläche und Primärkristallitdurchmesser nicht. Letzteres konnte durch Guinier-Aufnahmen (Kap. 6.3.3) gezeigt werden. Es ändert sich die interpartikuläre Abstoßung. Das Material läßt sich leichter pressen. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 11 A und B) sieht man keinen Unterschied zwischen behandeltem und unbehandeltem Oxid. Es ist möglich, daß eine Sekundärstruktur durch die für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erforderliche Zerstäubung zerstört wird.

Man wird sich den Pressling als eine regellose poröse Matrix aus dicht aneinander gepreßten Kugeln vorstellen können. Der durchschnittliche Porendurchmesser wird kleiner sein als der durchschnittliche Partikeldurchmesser (12nm). Moleküle aus der Gasphase können nur durch Knudsen--Diffusion in das Innere des Presslings gelangen.

Die Verwendung von Presslingen für die IR-Spektroskopie an Oberflächen ist wegen der geringeren Zahl von Grenzflächen im Vergleich zum Pulver und des damit verbundenen Intensitätsgewinns (33) unverzichtbar.
In (32) wird darauf hingewiesen, daß in Presslingen schwer erreichbare Bezirke für größere Moleküle wie Wasser auftreten können. Bei einer näheren Betrachtung erweisen sich die beobachteten Effekte angesichts der hohen Pressdrücke als gering. Tyler et al. (25) testen die Erreichbarkeit der OH-Gruppen von Aerosil Presslingen (Pressdruck 492 MPa, diese Arbeit 118 MPa) durch schweres Wasser und Bortrichlorid. Durch Behandlung mit D_2O tauschen 68.5% der OH-Gruppen der Pulverprobe und 72.1% der OH-Gruppen des Presslings aus. Von diesen durch D_2O erreichbaren OH-Gruppen reagieren nur 10.2% der Pulver-Probe nicht mit

dem etwas größeren Molekül Bortrichlorid, während es auf dem Pressling 20% sind.

In Kapitel 5.2 wurde auf bei niederen Temperaturen (unterhalb 250°C) schwer austauschende Reste von OH--Gruppen hingewiesen. Es war auch für diese Arbeit zu hinterfragen, ob, bedingt durch die Pressung, schwer-erreichbare Enklaven vorliegen. Hierzu wurde die Erreichbarkeit der Platinpartikel durch Kohlenmonoxid getestet.

Presslinge verschiedenen Pressdrucks in den Grenzen 78.5 und 235 MPa (Abbildung 7 oben) und verschiedener Dicke in den Grenzen 18.2 und 37 mg/cm^2 (Abb. 7 unten) wurden durch Eingabe von Kohlenmonoxid-Pulsen "titriert". Dabei waren je zwei Presslinge hintereinander angeordnet. Die gleichzeitige Erfassung der nicht adsorbierten CO--Menge durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor war angesichts der großen Peakverbreiterung wegen der weiten Gaswege und des großen Küvettenvolumens nicht möglich.

Die Presslinge sprechen empfindlich auf geringe Gasmengen im Trägerstrom an. Bei der Meßreihe von Abbildung 7 unten wurden anfänglich 9µl-Pulse eingegeben. Die Eingabe von 9µl über einen Zeitraum von 5s in einen Gasstrom von 50 ml/s entspricht einem Partialdruck von 1.6 Torr.

Den Kurven in den Abbildungen 7 und 8 ist folgendes gemeinsam:

1. Der Anfangsverlauf ist annähernd linear.
2. Die restlichen 20 bis 30% der maximalen Kohlenmonoxid-bedeckung werden erst nach Zugabe eines großen Überschußes von CO (2·5ml) erreicht.

Im Anfangsteil der Kurven wird die adsorbierte Menge durch den Antransport begrenzt. 9µl enthalten ungefähr $2.42 \cdot 10^{17}$ CO-Moleküle. Bei einer Aufnahmefähigkeit

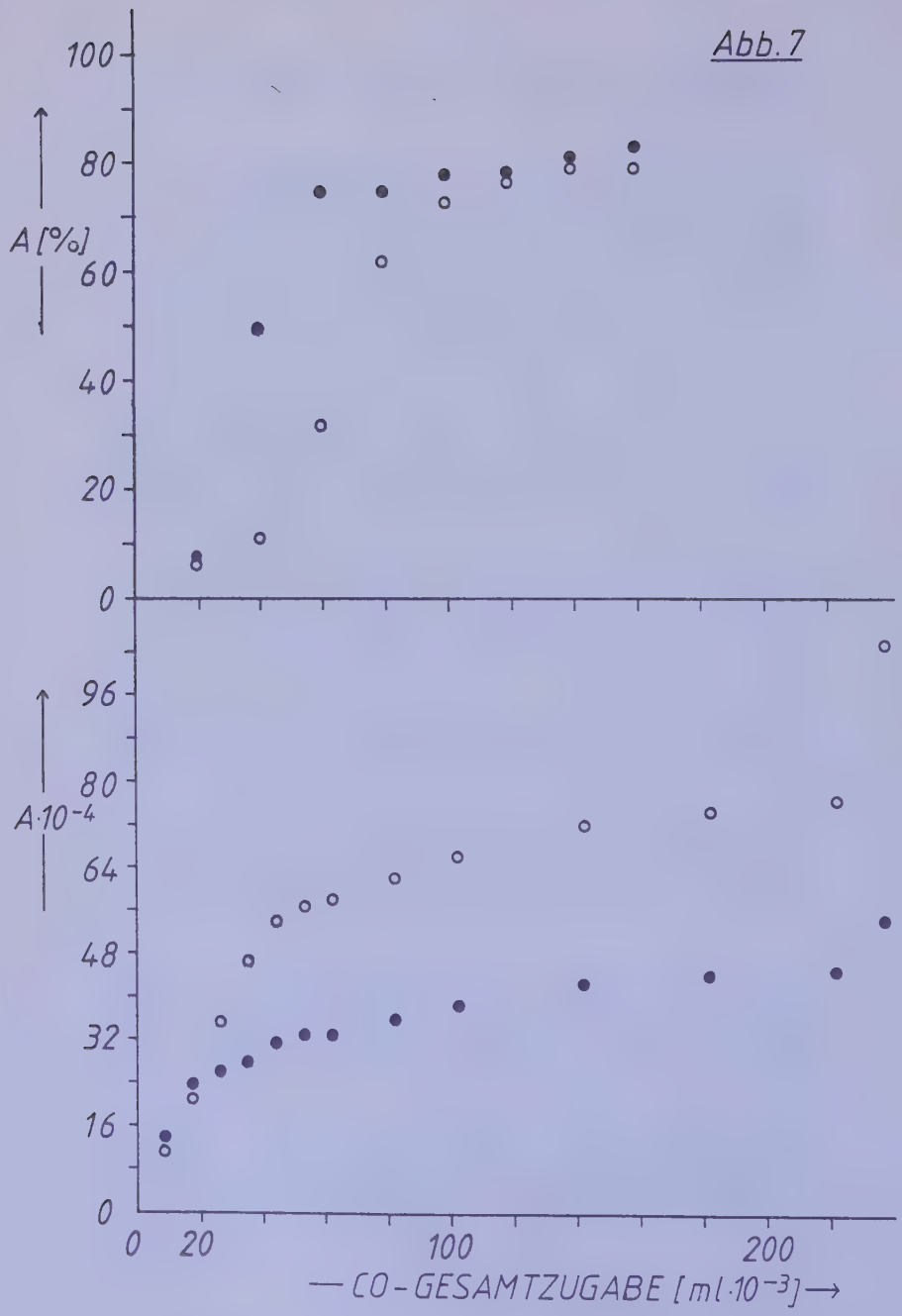


Abb. 7
100
80
A [%]
60
40
20
0
96
80
A·10⁻⁴
64
48
32
16
0
0
20
100
200
— CO-GESAMTZUGABE [ml·10⁻³] →

von 1 bis $2 \cdot 10^{17}$ CO-Molekülen (Tabelle 5, Kap. 6.3.2) und bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Presslinge nur eine begrenzte Berührungsfläche mit dem Gasstrom haben, ist sichergestellt, daß ca. 70% der Platinfläche in den Presslingen durch ein im Vergleich zu Wasserstoff relativ träges Molekül wie Kohlenmonoxid spontan erreicht wird.

Umgekehrt kann man nicht auf eine Schwerzugänglichkeit von ca. 20 bis 30% der Platinfläche für CO schließen. Nach (45) und (48) fallen die Haftwahrscheinlichkeiten von Kohlenmonoxid auf Pt(111)- und Pt(100)-Ebenen bei Bedeckungsgraden von ca 70% steil ab.

In dieser Arbeit wird man die nach Zugabe eines großen CO-Überschusses erreichte maximale Bedeckung als Gleichgewichtsbedeckung ansehen können. Die Extinktion der Bande des linear gebundenen CO nimmt im He-Strom über längere Zeit (1/2 h) nicht ab. Nur bei Anwesenheit von H_2 im Gasstrom wird sie merklich abgebaut (Kap. 8.3).

Abbildung 8 (rechts) zeigt die Desorption von CO durch Eingabe von 0.8 ml-Sauerstoffpulsen in den He/H_2(70 Torr)--Strom. Das Kohlenmonoxid wird durch die Wärme- und Wasserentwicklung der Knallgasreaktion desorbiert. Erfahrungsgemäß ließ sich ein Restgehalt von ca. 20% CO durch Pulse von weniger als 3 ml O_2 nicht verdrängen. Erst bei Zugabe größerer Sauerstoffpulse (ca. 2·4 ml) desorbiert Kohlenmonoxid vollständig.

Abbildung 7: Anwachsen der Bande des terminal auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids (2090 cm^{-1}) durch Eingabe von CO-Pulsen, je zwei Presslinge gleicher Vorgeschichte sind gleichzeitig im Strahlengang

oben : ●●● Pt 1, 78.5 MPa
o o o Pt 1,235.0 MPa 19.9 mg/cm^2

Eingabe von 20µl-Pulsen, Angabe der Extinktion in Prozent der maximalen Extinktion

unten: ●●● Pt 1, 18.2 mg/cm^2
o o o Pt 1, 37.0 mg/cm^2 118 MPa

erst 9, dann 20 und 40µl Pulse, $T_m = 23^\circ C$, $T_h = 500^\circ C$

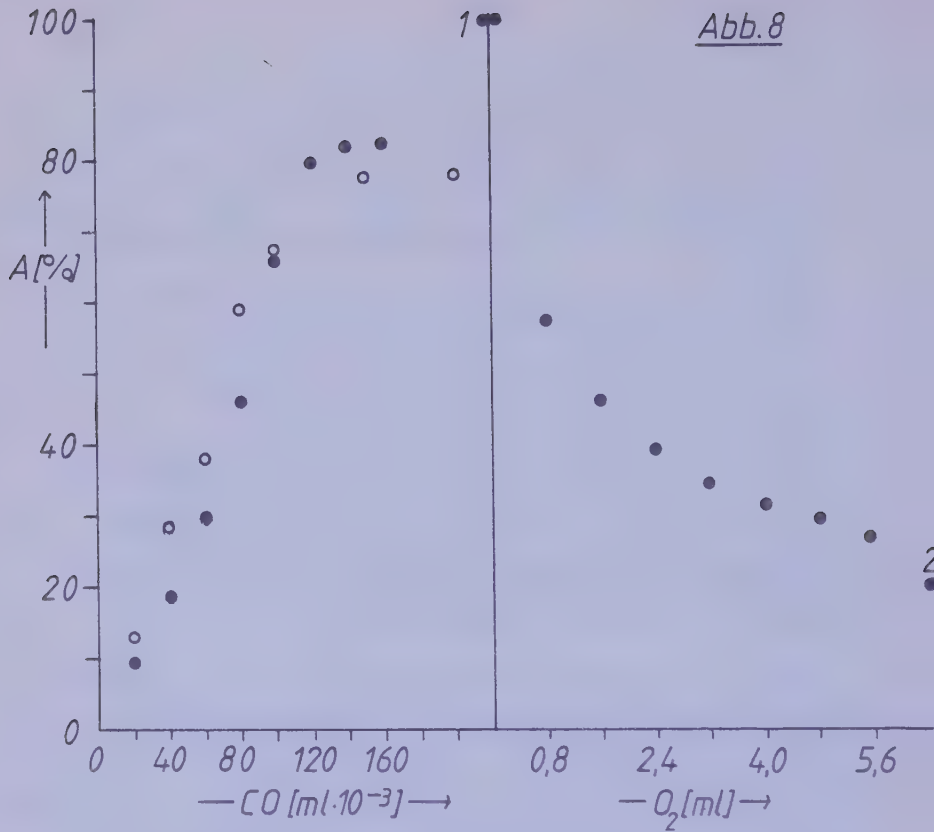


Abbildung 8: Anwachsen der Bande des terminal auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids, Pressling Pt 10 (siehe Tabelle 4, Kap. 6.3.2)
links: ●●● Eingabe von 20µl-Pulsen, T_m = 92°C
○○○ Eingabe von 20-,40-,60-,...,160µl-Pulsen in willkürlicher Reihenfolge, Ausheizung bei 400°C vor jeder Neueingabe, T_m = 32°C
1: Eingabe von 2·4 ml CO
rechts: Desorption von CO durch 0.8 ml-O_2-Pulse in He/H_2(70 Torr) , T_m = 92°C
2: Eingabe von 2 ml O_2

Abbildung 9: Extinktionsspektren zu Abb. 8, Eingabe von 20µl-CO-Pulsen und anschließende Desorption durch 0.8ml--O_2-Pulse

Abb.9

2120cm⁻¹ 1960cm⁻¹ ← O₂ ZUGABE IN 0,8ml SCHRITTEN
2120cm⁻¹ 1960cm⁻¹ — CO ZUGABE IN 20µl SCHRITTEN →

In Kapitel 8.1 wird die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin und die mit wachsender Bedeckung einhergehenden Veränderungen unter spektroskopischen Gesichtspunkten besprochen. Man beobachtet eine Verschiebung des Maximums der Bande des linear gebundenen CO zu höheren Wellenzahlen mit wachsender Bedeckung. Bei voller Bedeckung lag das Maximum der Bande bei 2088 bis 2092 cm^{-1}. Eine Ausnahme war der Pressling mit dem geringen Platingehalt von 0.17% (Kap. 6.3.2, Tabelle 4). Sie wird deshalb auch kurz 2090 cm^{-1}-Bande genannt. Die Halbwertsbreite der 2090 cm^{-1}-Bande ist ebenfalls in Tabelle 4 gelistet. Sie war auf Presslingen mit geringem Platingehalt ($\leq 1\%$) einheitlich größer als auf den Presslingen höheren Platingehalts.

Nach bestimmten Vorbehandlungsbedingungen (Ausheizen bei ca. 500°C) war gleichzeitig mit dem Anstieg der 2090 cm^{-1}--Bande das Auftreten von Hydrogencarbonatspezies zu beobachten (Kap. 8.4).

6.3 Die Platinkomponente

6.3.1 Kenngrößen und Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung der Metallkomponente eines Metall/Träger-Katalysators wird der Dispersionsgrad und die Teilchengrößenverteilung angegeben.
Der Dispersionsgrad ist definiert durch das Verhältnis der Zahl der Oberflächenmetallatome zur Gesamtzahl der Metallatome und ist ein Maß für die freie Metalloberfläche. Die Bestimmung erfolgt heute gaschromatographisch nach der Puls-Methode durch Wasserstoff-Sauerstoff-Wasserstoff Titrationszyklen (35,36) und durch Kohlenmonoxidadsorption (37,38,35).
Der mittlere Kristallitdurchmesser kann transmissionselektronenmikroskopisch (41,54) bestimmt werden und der mittlere Primärteilchendurchmesser durch Röntgenbeugung (39). Die letzte Methode ist nur anwendbar bei Teilchendurchmessern von 2 bis 100 nm und höheren Metallkonzentrationen (größer 1%).

Aus theoretischen Überlegungen folgt als Gleichgewichtskristallitform für kubisch-flächenzentrierte Gitter der Kubooktaeder mit acht regulär sechseckigen (111)-Flächen und sechs quadratischen (100)-Flächen (40). Yacamán und Dominguez (41) finden auf mit Platin imprägniertem Graphit kubooktaedrische Platin-Partikel mit Durchmessern zwischen 5 und 20 nm.

6.3.2 Infrarotspektroskopische Bestimmung der Platinfläche

In dieser Arbeit wurde die Platindispersion mit Hilfe der Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids regelmäßig kontrolliert. Hierzu wurden die Presslinge ca. 1/2h

in Helium bei 530°C ausgeheizt, auf die Meßtemperatur (92°C) abgekühlt und ein Überschuß von Kohlenmonoxid (2·4 ml) zugegeben.

Diese Vorbehandlung ist erforderlich, da das Spektrum von CO auf Pt im Bereich 1800 bis 2100 cm^{-1} durch Verunreinigungen und Wasserstoff beeinflußt wird (Kap. 8.3).

Bei 92°C ist mit einer merklichen Desorption von Kohlenmonoxid nicht zu rechnen. Nach (42) verringert sich die Zahl der auf Pt/SiO_2 adsorbierten CO-Moleküle durch Temperaturerhöhung von 25 auf 100°C nur um 4.2%. Herz und McCready (77) berichten über eine schwachgebundene Form von Kohlenmonoxid auf sehr kleinen Platinpartikeln (<20 Atome bzw. <1.1nm, Adsorptionsenthalpie 74 $kJmol^{-1}$ gegenüber 96 $kJmol^{-1}$ auf Pt(111)--Terassen). Sie erhalten im TPD-Spektrum einen scharfen Peak bei 82°C. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit kann dies eine Folge der von den Autoren durchgeführten Wasserstoffbehandlung von relativ frisch reduzierten Katalysatoren sein (Kap 8.3).

Nach der beschriebenen Reduktionsbehandlung (Kap. 6.1) änderte sich die Platindispersion durch die im Laufe der kinetischen Messungen wiederholten Ausheizungen bei 530°C in He/H_2 nicht mehr.

Weiterhin wurde aus der Extinktion der Bande des terminal gebundenen CO ein Dispersionsgrad und ein mittlerer Teilchendurchmesser berechnet (Tabelle 4). Die Durchführung der H_2-O_2-H_2-Titrationszyklen scheiterte am geringen Pressling-Gewicht.

Eine Übersicht über die in der Literatur bis 1980 referierten Extinktionskoeffizienten für linear gebundenes Kohlenmonoxid auf Pt geben Vannice und Twu (43). In Tabelle 3 sind die in neuerer Zeit veröffentlichten Werte gelistet. Angegeben sind die dekadischen Extinktionskoeffizienten E_M bezogen auf das Maximum der

Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids und die integralen dekadischen Extinktionskoeffizienten E_I dieser Bande.

E_M in $cm^2(Moleküle)^{-1}$	E_I in $cm\ (Moleküle)^{-1}$	System	Ref.
$2.16 \cdot 10^{-18}$	$59.1 \cdot 10^{-18}$	$Pt/\eta\text{-}Al_2O_3$	(43)
$1.05 \cdot 10^{-18}$	$64.8 \cdot 10^{-18}$	Pt/SiO_2 1.5%	(43)
$^{+}2.0 \cdot 10^{-18}$	$71.0 \cdot 10^{-18}$	Pt/SiO_2 5%	(44)
$^{+}2.0 \cdot 10^{-18}$	$85.0 \cdot 10^{-18}$	Pt/SiO_2 0.5%	(44)
$^{+}2.0 \cdot 10^{-18}$	-	Pt/SiO_2	(42)

Tabelle 3 dekadische Extinktionskoeffizienten für linear auf Platin gebundenes Kohlenmonoxid
(Werte ab 1980, für Werte vor 1980 siehe (43))
$^{+}$: die Autoren räumen Änderung des Wertes mit dem Bedeckungsgrad ein

Für die Berechnung der pro cm^2 geometrischer Pillenfläche adsorbierten CO-Moleküle wurden die Werte $E_M = 2 \cdot 10^{-18}\ cm^2(Moleküle)^{-1}$ und $E_I = 65 \cdot 10^{-18}\ cm(Moleküle)^{-1}$ angenommen. Die Verwendung des integralen Extinktionskoeffizienten trägt der größeren Halbwertsbreite der 2090 cm^{-1}-Bande auf Presslingen mit geringem Platingehalt Rechnung.

Ertl et al. (46) geben den Sättigungsbedeckungsgrad von CO auf Pt(111)-Ebenen zu $1.05 \cdot 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} ($\theta = 0.68$) an. Auf polykristallinen aufgedampften Platinfilmen beträgt er $0.8 \cdot 10^{15}$ bis $1.2 \cdot 10^{15}$ Moleküle $\cdot cm^{-2}$. Broden et al. (47) bestimmen den Sättigungsbedeckungsgrad auf Pt(100)-Ebenen zu $9.75 \cdot 10^{14}$ Moleküle $\cdot cm^{-2}$ ($\theta = 0.75$). Damit wird die etwas dichtere Atompackung auf Pt(111)-Ebenen ($1.5 \cdot 10^{15}$ Atome cm^{-2}) im Vergleich zu Pt(100)-Ebenen ($1.3 \cdot 10^{15}$ Atome cm^{-2}) durch eine etwas geringere Sättigungsbedeckung ($\theta = 0.68$ gegeüber $\theta = 0.75$)

Tabelle 4 verwendete Presslinge

Pressling mit Prozentgehalt Pt	opt.Dichte in mg/cm^2	CO-Moleküle je cm^2 (a)	CO-Moleküle je cm^2 (b)	CO/Pt	$\bar{d}$ in nm	$\bar{d}$ aus Guinier--Aufn. in nm	Halbwertsbreite der 2090 cm^{-1} B. in cm^{-1}
Pt 10	21.39	$4.8 \cdot 10^{17}$	$3.99 \cdot 10^{17}$	0.061	15	44 / 6	18
Pt 8	16.34	$0.53 \cdot 10^{17}$	$0.69 \cdot 10^{17}$	0.017	53	58	28
Pt 4	18.85	$0.53 \cdot 10^{17}$	$0.66 \cdot 10^{17}$	0.03	32	45	23
Pt 2	18.32	$0.41 \cdot 10^{17}$	$0.58 \cdot 10^{17}$	0.05	18	50	30
Pt 1	15.92	$0.35 \cdot 10^{17}$	$0.51 \cdot 10^{17}$	0.102	9	50	32
Pt 0.17	17.62	$0.19 \cdot 10^{17}$	$0.29 \cdot 10^{17}$	0.345	3		33 (2078 cm^{-1})
Pt1,18.2mg/cm^2	18.18	$0.28 \cdot 10^{17}$	$0.43 \cdot 10^{17}$	0.077	12		33
Pt1,37.0mg/cm^2	36.95	$0.53 \cdot 10^{17}$	$0.81 \cdot 10^{17}$	0.07	13		33
Pt1, 78.5 MPa	19.6	$0.5 \cdot 10^{17}$	$0.77 \cdot 10^{17}$	0.126	7		33
Pt1,235.0 MPa	19.73	$0.66 \cdot 10^{17}$	$1.01 \cdot 10^{17}$	0.163	6		33

ausgeglichen, und der Platzbedarf für ein Kohlenmonoxidmolekül ist auf beiden Ebenen nicht sehr verschieden. Auf Pt(111)-Ebenen beträgt er 0.098 nm^2 und auf Pt(100)--Ebenen 0.1024 nm^2. Da auf Platinkristalliten mit einem überwiegendem Anteil dieser beiden Ebenen zu rechnen ist (40,41,35), ist die Annahme eines mittleren Platzbedarfs von 0.1 nm^2 für ein chemisorbiertes CO-Molekül sinnvoll. Damit gibt die in Tabelle 4 aufgeführte Zahl von CO-Molekülen je cm^2 geometrischer Pressling-Fläche bis auf den Faktor 10^{-1} die Platinfläche je cm^2 geometrischer Pillenfläche in nm^2 an.

Durch die Übertragung von Bedeckungsgradangaben von Einkristallarbeiten auf polykristallines Material verschiedener Dispersität ist kein wesentlicher Fehler zu erwarten. Bei Bedeckungsgradangaben für auf Trägern dispergiertes Material muß man grundsätzlich mit kritisierbaren Näherungen für die Ermittlung der Zahl der Oberflächenmetallatome leben.

Dorling und Moss (38) stellen eine Zunahme des Bedeckungsgrades von 0.5 bis 0.87 für Pt-Kristallite auf SiO_2fest, die einen Dispersionsgrad von 0.2 überschreiten bzw. eine Teilchengröße von 5 nm unterschreiten. Dies wird von Freel (35) bestätigt. In seiner zusammenfassenden Übersicht streuen die Werte sehr stark.

zu Tabelle 4 :

(a) : CO-Molekülzahl je cm^2 geometrischer Pressling--Fläche errechnet aus der Extinktion des Maximums der 2090 cm^{-1}-Bande mit $E_M = 2 \cdot 10^{-18}$ $cm^2(Moleküle)^{-1}$

(b) : wie (a), CO-Molekülzahl errechnet aus der nach (43) ermittelten integralen Extinktion mit $E_I = 65 \cdot 10^{-18}$ $cm(Moleküle)^{-1}$, Verwendung dieser Werte auch für das CO/Pt-Verhältnis und den mittleren Teilchendurchmesser $\bar{d}$

$\bar{d}$: ermittelt unter Annahme kugelförmiger Teilchen bei einem Platzbedarf von 0.1 nm^2 für ein CO-Molekül

$\bar{d}$ aus Guinier-Aufnahmen, siehe Kapitel 6.3.3

Ferner bedarf die Bezeichnung "Extinktionskoeffizient" im Zusammenhang mit Kohlenmonoxid auf Metallen einer Erörterung. Diese Werte sind als Steigungen in Diagrammen anzusehen, in denen die auf der Katalysatoroberflächeneinheit adsorbierte CO-Molzahl aufgetragen ist gegen die IR-Extinktion der Bande des terminal gebundenen Kohlenmonoxids. Es handelt sich um Eichkurven, in denen die Gesamtkonzentration an Kohlenmonoxid (linear- und brückenförmig gebundenes CO) durch die Extinktion der Bande des linear gebundenen CO festgehalten ist.
Damit entfällt das Problem einer Aufteilung in linear- und brückenförmig gebundene Anteile. In Kapitel 8.1 wird näher begründet, daß eine solche Aufteilung IR--spektroskopisch nicht möglich ist.

Einige Autoren erwähnen eine Änderung der E_M-Werte mit dem Bedeckungsgrad. So in (42) von $3.05 \cdot 10^{-18}$ bis $2 \cdot 10^{-18}$ $cm^2(Moleküle)^{-1}$ mit wachsender Bedeckung und in (44) von $1.5 \cdot 10^{-18}$ für $\theta = 0.1$ bis $2 \cdot 10^{-18}$ $cm^2(Moleküle)^{-1}$ für $\theta = 0.4$. Damit ist die Brauchbarkeit dieser Werte in Frage gestellt.
Cant und Donaldsen (44) finden einen linearen Anstieg der integralen Extinktion mit der adsorbierten Menge. Die Ausgleichsgeraden gehen nicht genau durch den Ursprung, da offensichtlich zu Anfang adsorbierte kleine Mengen nichts zur Extinktion der Bande beitragen. Trotzdem erschien es sinnvoll,die Berechnungen für Tabelle 4 mit einem in (44) referierten Wert für E_I zu machen.

6.3.3 Durchmesser der Platinkristallite

Durch Röntgenbeugung (Guinier-Verfahren) wurden zusätzlich mittlere Partikeldurmesser bestimmt.

Die Messungen wurden mit der Huber-Guinier-Pulverkamera 621 in asymmetrischer Transmission ($1^{\circ} \leq 2\theta \leq 106^{\circ}$, $CuK\alpha_1$) durchgeführt und der Schwärzungsgrad mit Hilfe eines Densitometers ausgewertet.

Beugungsdiagramme von η- und γ-Al_2O_3 im Bereich $0^{\circ} \leq 2\theta \leq 92^{\circ}$ mit gekennzeichneter Lage der Platinreflexe findet man in (50). In diesem Bereich ist nur der Pt(311)-Reflex nicht von Reflexen des Oxids überlagert. Die Halbwertsbreite dieses Peaks lag bei den Presslingen dieser Arbeit bei $3.5 \cdot 10^{-2}$ bis $4.6 \cdot 10^{-2}$ Bogenmaßeinheiten. Hieraus wurden über die Scherrer-Gleichung (39) mittlere Primärteilchendurchmesser von 40 bis 60 nm bestimmt (Tabelle 4). Für die Oxidpartikel (Auswertung des (440)--Reflexes) ergab sich ein Durchmesser von 8 nm (Angaben des Herstellers 12 nm).

Bei einigen Presslingen ist die Übereinstimmung der durch die beiden verschiedenen Methoden ermittelten Partikeldurchmesser gut. In den anderen Fällen gibt es Anzeichen für das Vorliegen von kleinen Teilchen, die nicht durch die Röntgenbeugungsaufnahmen erfasst werden, neben Teilchen der schon erwähnten Größe von 40 bis 60 nm.

Beim Pressling Pt 10 ist dem scharfen Pt(311)-Peak für die 44 nm-Teilchen ein flacher Berg für Teilchen von ca. 6 nm unterlagert (Abb. 10). Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 12 A und B) konnte das Vorliegen eines großen Anteils von 3 bis 9 nm-Teilchen auf Pt 10 bestätigt werden. Daneben lagen auch größere Kristallite vor (56). Einer der größten Kristallite ist in Abbildung 12 A zu sehen.

Die Guinier-Aufnahme von Pt 10 läßt auf eine bimodale Teilchenverteilung schließen. Der IR-spektroskopisch bestimmte Durchmesser von 15 nm wäre ein Mittelwert aus

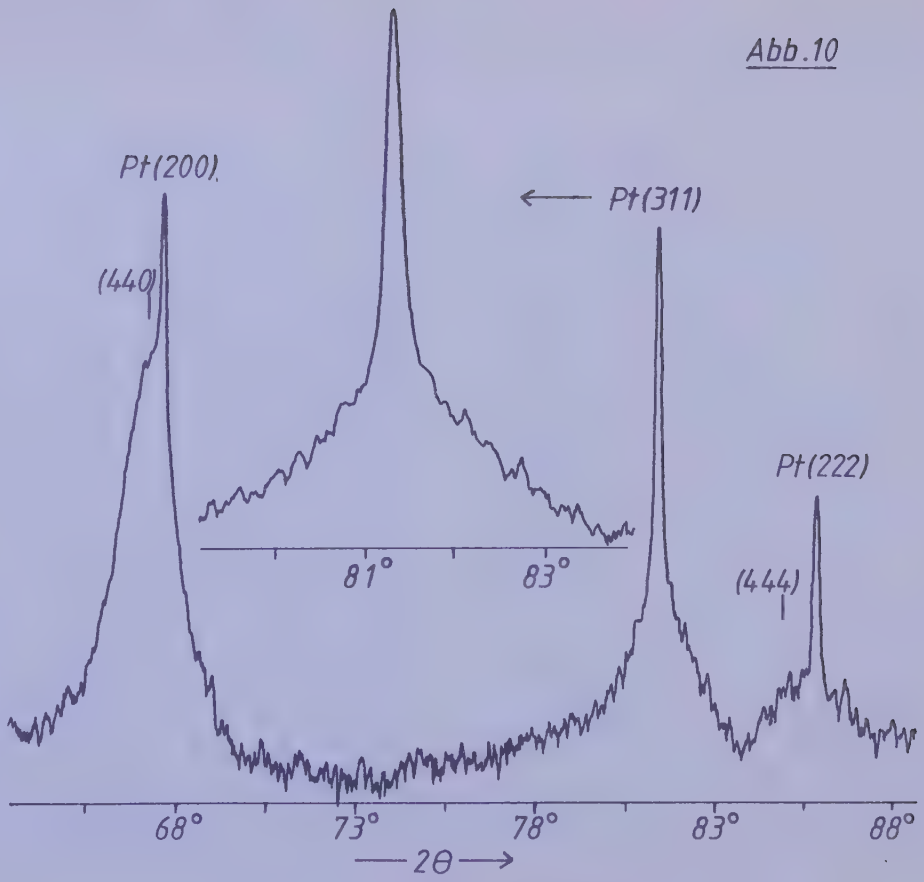


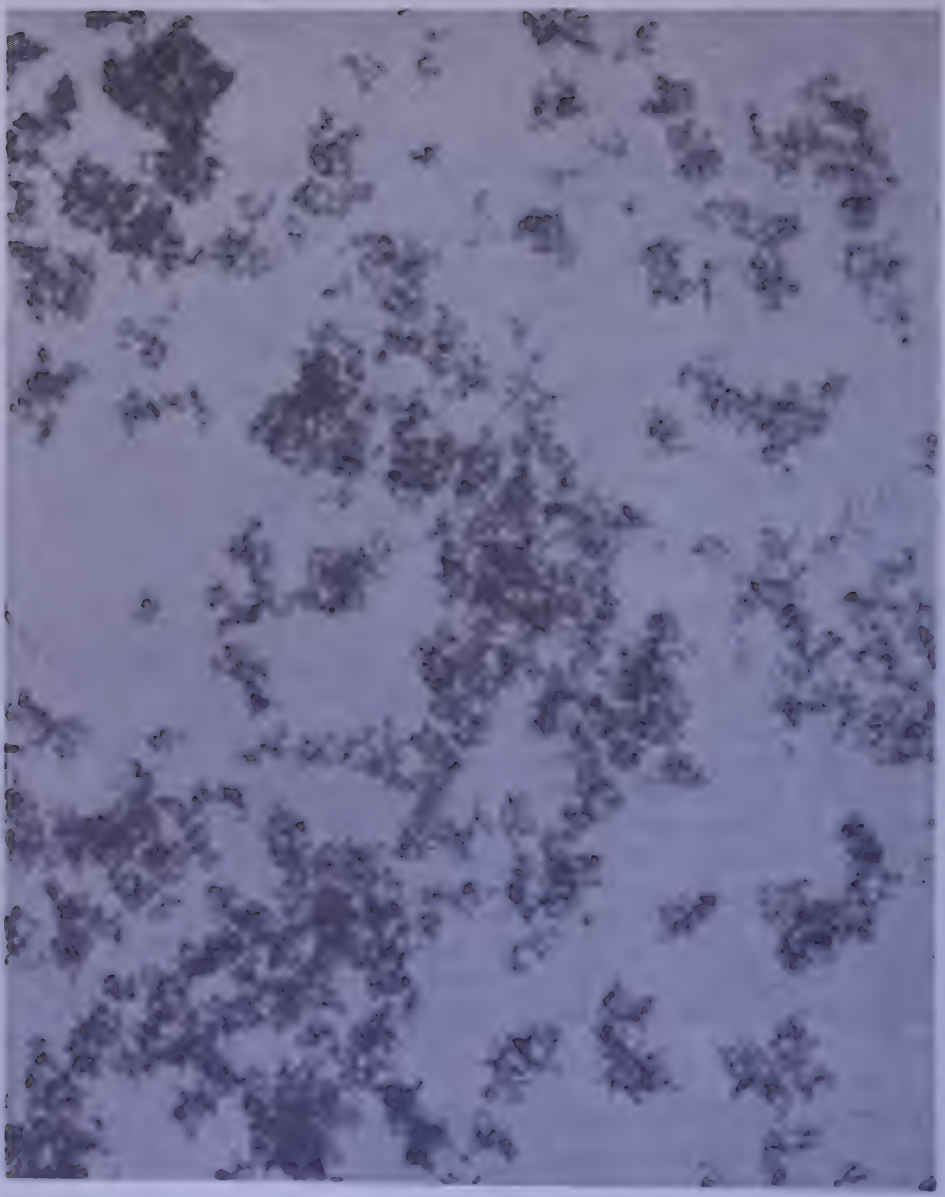
Abb.10
Pt(200)
(440)
Pt(311)
81°
83°
Pt(222)
(444)
68°
73°
78°
83°
88°
2θ

beiden Verteilungen. Für eine elektronenmikroskopische Verifizierung einer bimodalen Teilchenverteilung müßte eine größere Zahl von Aufnahmen ausgewertet werden.
Auch auf den Presslingen geringen Platingehalts (1%) wird durch die Guinier-Aufnahmen (Tabelle 4, Pt 1) ein kleiner Anteil relativ großer Kristallite angezeigt.

Inhomogene Teilchenverteilungen unter Bedingungen, die mit denen dieser Arbeit vergleichbar sind (0.25 bis 4% Pt auf γ-Al_2O_3, Imprägnierung mit $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ und Hochtemperaturbehandlung mit Wasserstoff) mit Teilchen kleiner 1 nm, größer 6 nm und um 50 nm werden in (51) beschrieben. Eine bimodale Verteilung von Pt (0.3%) auf Aluminiumoxid mit Teilchen um 3.6 nm und 25 bis 30 nm wird in (52) erwähnt.

Besonders breite Teilchenverteilungen bis hin zum Extremfall der bimodalen Teilchenverteilung lassen sich durch den von Flynn und Wanke (53) beschriebenen Sintermechanismus durch Atomwanderung erklären. Nachdem in (53) vorgestellten Modell gibt es eine kritische Größe von der ab größere Kristallite durch Einfang von Atomen wachsen und kleinere durch Abgabe von Atomen schrumpfen. Flynn und Wanke (54) sehen ihre Vorstellungen dadurch bestätigt, daß Teilchen über die Größe der Trägerpartikel (flammenpyrolytisch hergestelltes Aluminiumoxid der Firma Cabot, Durchmesser 20 bis 30 nm) hinauswachsen und der Sinterprozess durch Zusatz großer Platinpartikel beschleunigt wird.

Abbildung 10: Ausschnitt aus dem Guinier-Diagramm eines platinhaltigen γ-Al_2O_3-Presslings dieser Arbeit (Pt 10), Densitometerschrieb
Im Gegensatz zu den anderen Presslingen wird hier der scharfe Pt(311)-Reflex von einem breiten Reflex unterlagert. Die Platinreflexe (200) und (222) sind von Reflexen des Oxids überlagert.

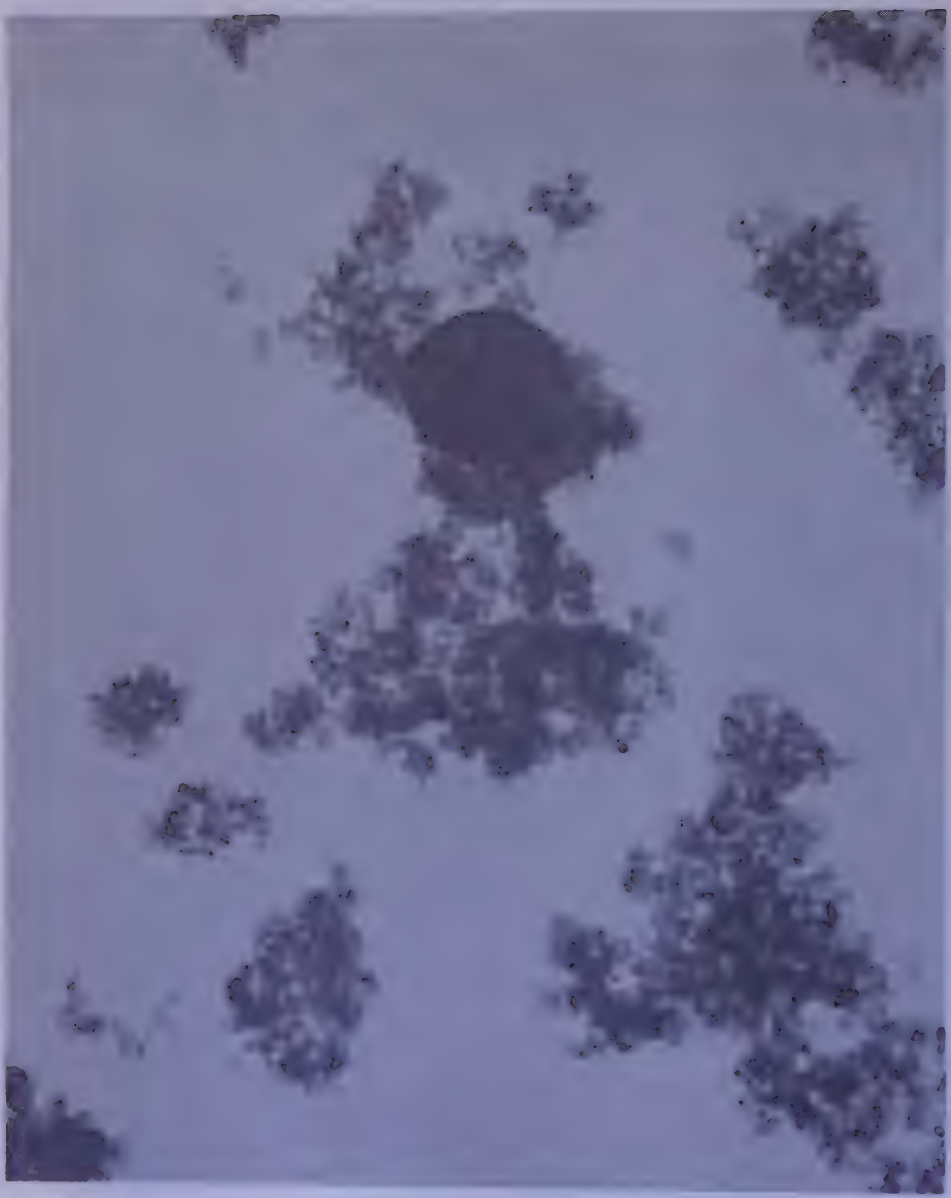


T 6 A: Al_2O_3-C, unbehandelt,
zerrieben u. aufgestäubt
E-Vergr. 20 000
Ges.Vergr. 100 000 : 1

500 nm

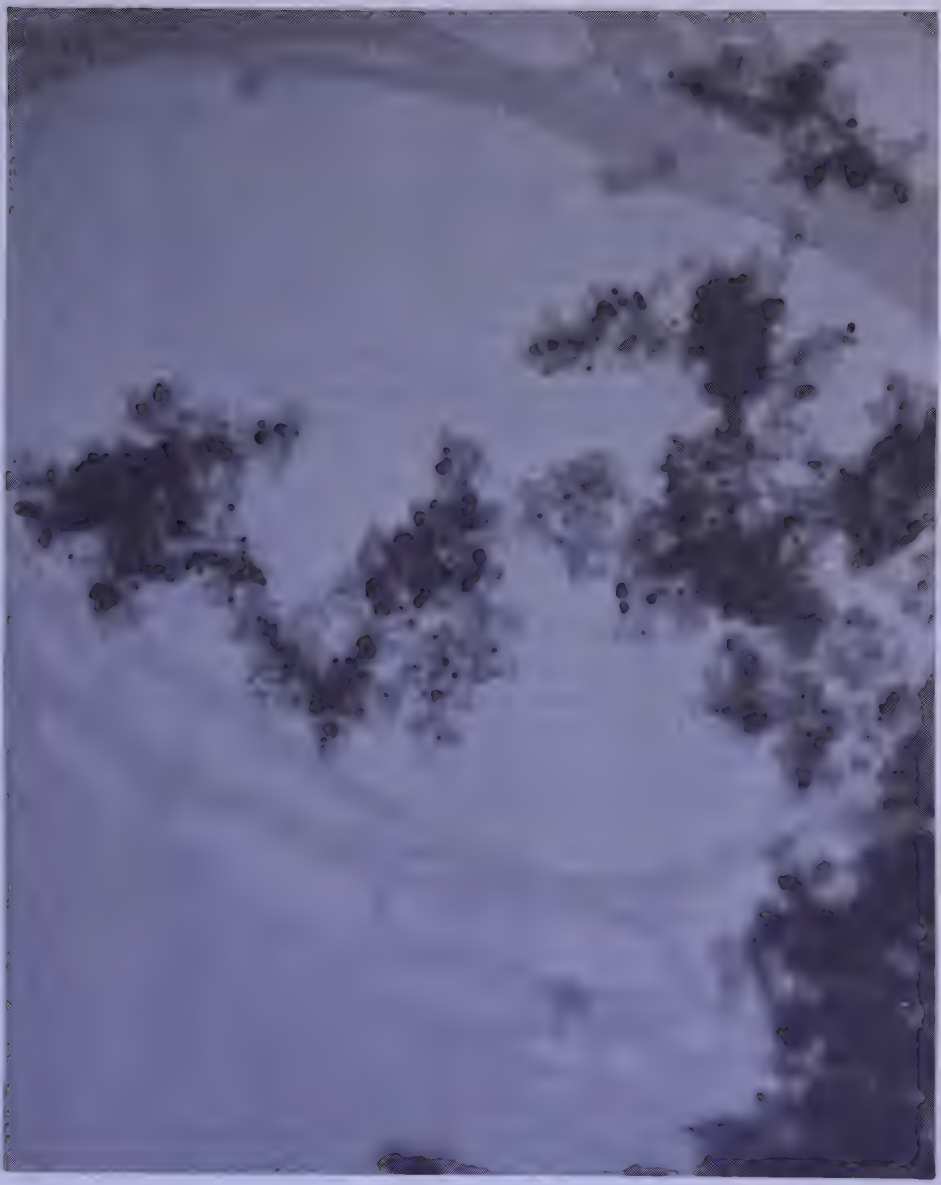
11 B: Al_2O_3-C, nachbehandelt,
zerrieben u. aufgestäubt
E-Vergr. 20 000
Ges.Vergr. 100 000 : 1

500 nm



12 A: 10% Pt auf Al_2O_3-C,
zerrieben u. aufgestäubt
E-Vergr. 50 000
Ges.Vergr. 200 000 : 1

100 nm



10% Pt auf Al_2O_3-C,
zerrieben u. aufgestäubt
E-Vergr. 100 000
Ges.Vergr. 400 000 : 1

100 nm

7. ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHE UND HYDROXYLGRUPPEN

7.1 Isolierte Hydroxylgruppen

Oberflächenmodelle für γ-Aluminiumoxid sind von Peri (57), von Knözinger und Ratnasamy (58) und von Hollenberg (59) entwickelt worden. Die ersten beiden Modelle lassen nur fünf bis sechs verschiedene Banden ungestörter Hydroxylgruppen zu. Nach den Überlegungen von Hollenberg können bis zu zehn Banden auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf platinbelegten Presslingen folgendes beobachtet:

Abbildung 13 zeigt das Spektrum eines platinbelegten Presslings (Pt 8) im OD-Bereich bei 32°C nach kurzer Ausheizung bei 500°C. Abbildung 14 zeigt die OH-Valenzschwingungen eines kurz bei 500°C ausgeheizten platinhaltigen Presslings (Pt 4) bei drei Meßtemperaturen. Der Pressling ist vor der Spektrenaufnahme 1h bei diesen Temperaturen belassen worden. Die Banden sind durch arabische Ziffern gekennzeichnet und in Tabelle 5 mit ihren Wellenzahlen aufgeführt.

Die Banden 3758 bzw. 2769 cm^{-1} /3/ und 3645 bzw. 2686 cm^{-1} /8/ werden von den oben zitierten Autoren nicht erwähnt. Letztere ist nicht als Assoziatbande anzusehen.

Die Bande 2762 cm^{-1} /4/ wird im Spektrum der Abbildung 13 von der 2769 cm^{-1}-Bande /3/ überlagert. Im OH-Bereich tritt sie deutlich auf (Abb. 14, T_m=210°C, 3745 cm^{-1}).

Auf einigen platinbelegten Presslingen trat die 2762 cm^{-1}--Bande /4/ groß neben der 2745 cm^{-1}-Bande /6/ auf. Sie zeichnete sich durch einen besonders schnellen Isotopenaustausch aus.

Abbildung 13 : Spektrum eines bei 500°C kurz (1/4 h) ausgeheizten Presslings (Pt 8), T_m = 32°C , Auflösung 2cm^{-1} OD-Bereich, rechte Seite 2820 - 2660 cm^{-1} Ausschnitt der linken Seite , Wellenzahlskala um den Faktor 5 gestreckt Wellenzahl der Maxima und Schultern siehe Tabelle 5

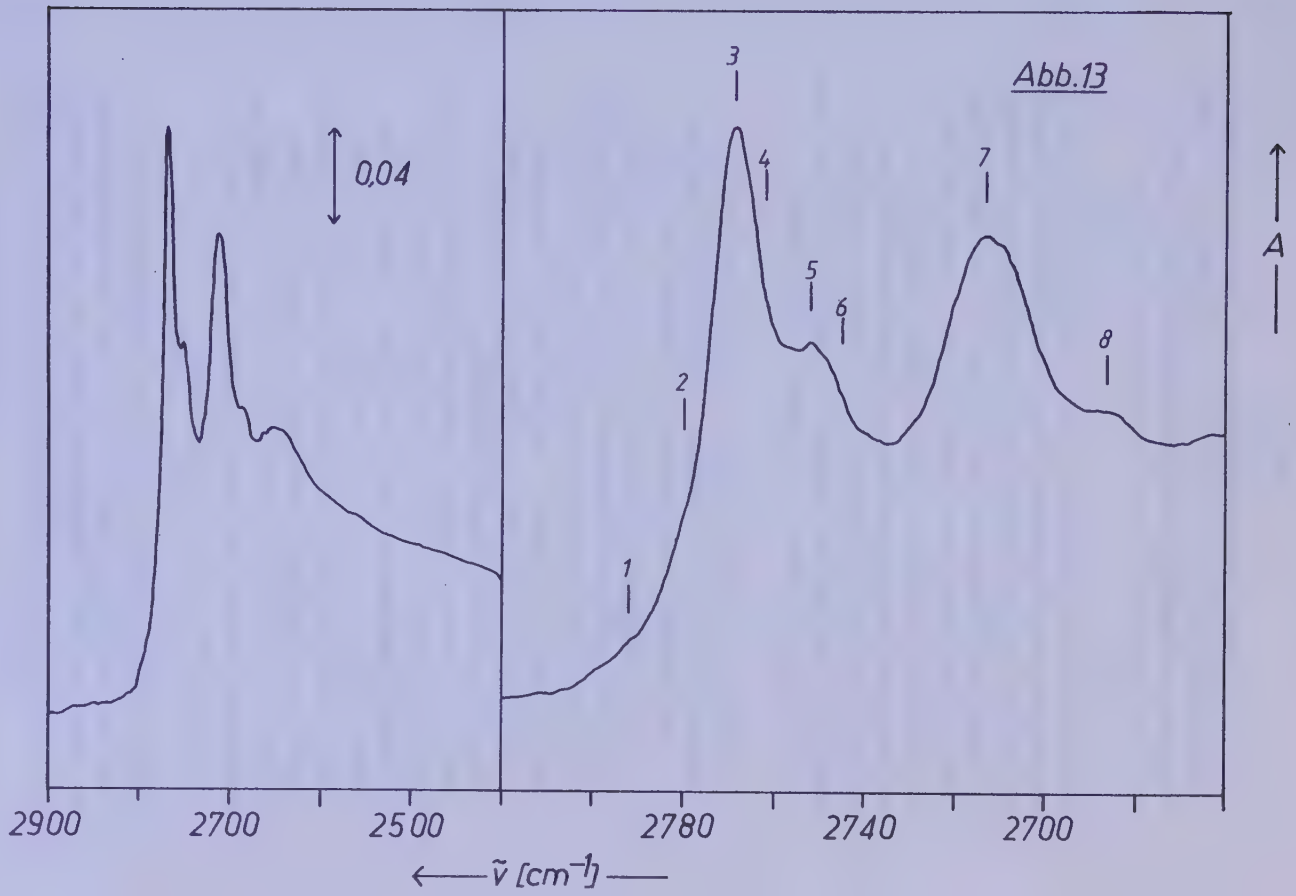


Abb.13
0,04
A
1
2
3
4
5
6
7
8
2900
2700
2500
2780
2740
2700
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

Die H-D-Austauschgeschwindigkeiten der übrigen OD-Gruppen unterschieden sich nicht. Kinetische Messungen bei höherer Temperatur wurden mit Presslingen gemacht, deren Spektrum durch die Abbildung 2 (Kap. 5.1) gekennzeichnet ist.

Die Spektren der Abbildung 14 deuten auf mehr als sechs verschiedene Hydroxylgruppen hin. Die beiden kurzwelligsten Banden (/1/ und /2/) deuten sich nur als Schultern an. Es ist durch andere Arbeiten (57,58) abgesichert, daß oberhalb 3770 cm^{-1} mindestens zwei Banden liegen. Im Bereich 3760 bis 3720 cm^{-1} folgen vier Banden, die in mindestens einem der drei Spektren aufgelöst sind. Im Bereich 3720 bis 3645 cm^{-1} ist sicher mit mehr als den zwei aufgeführten Banden (/7/ und /8/) zu rechnen. Sie werden durch Schultern und die starke Asymmetrie der Bande /7/ angedeutet.

In Abbildung 14 zeigen sich Intensitätsänderungen einzelner Banden durch längeres Verweilen des Presslings bei verschiedenen Temperaturen. Z.B. wächst die Bande 3724 cm^{-1} /6/ bei gleichzeitigem Abfall der Bande 3758 cm^{-1} /3/ durch Temperaturerhöhung von 90 auf 300°C. Es handelt sich nicht um die Verschiebung einer Bandenlage. Die Bande 3758 cm^{-1} /3/ deutet sich auch im 300°C-Spektrum noch als Schulter an. Man kann eher von einer "Umbevölkerung" von Hydroxylgruppen sprechen.

Peri (60) beschreibt eine reversible Verschiebung einiger Banden auf einer bei 800°C ausgeheizten γ-Al_2O_3-Probe zu höheren Wellenzahlen um 20 bis 35 cm^{-1} durch Temperaturerniedrigung von 800 auf 30°C. Peri's Temperaturangaben (30,400,600 und 800°C) sind offensichtlich Ausheiztemperaturen. Über die Meßtemperaturen macht er keine Angaben. Sie werden bei seiner Anordnung von der Ausheiztemperatur abhängen aber wegen der CaF_2-Fenster seiner IR-Küvette 250°C nicht überschreiten.

Abbildung 14 : OH-Bereich eines bei 500°C kurz (1/4 h) ausgeheizten Presslings (Pt 4) bei drei Meßtemperaturen, der Pressling ist vor Spektrenaufnahme 1h bei der jeweiligen Temperatur belassen worden, arabische Ziffern siehe Tab. 5

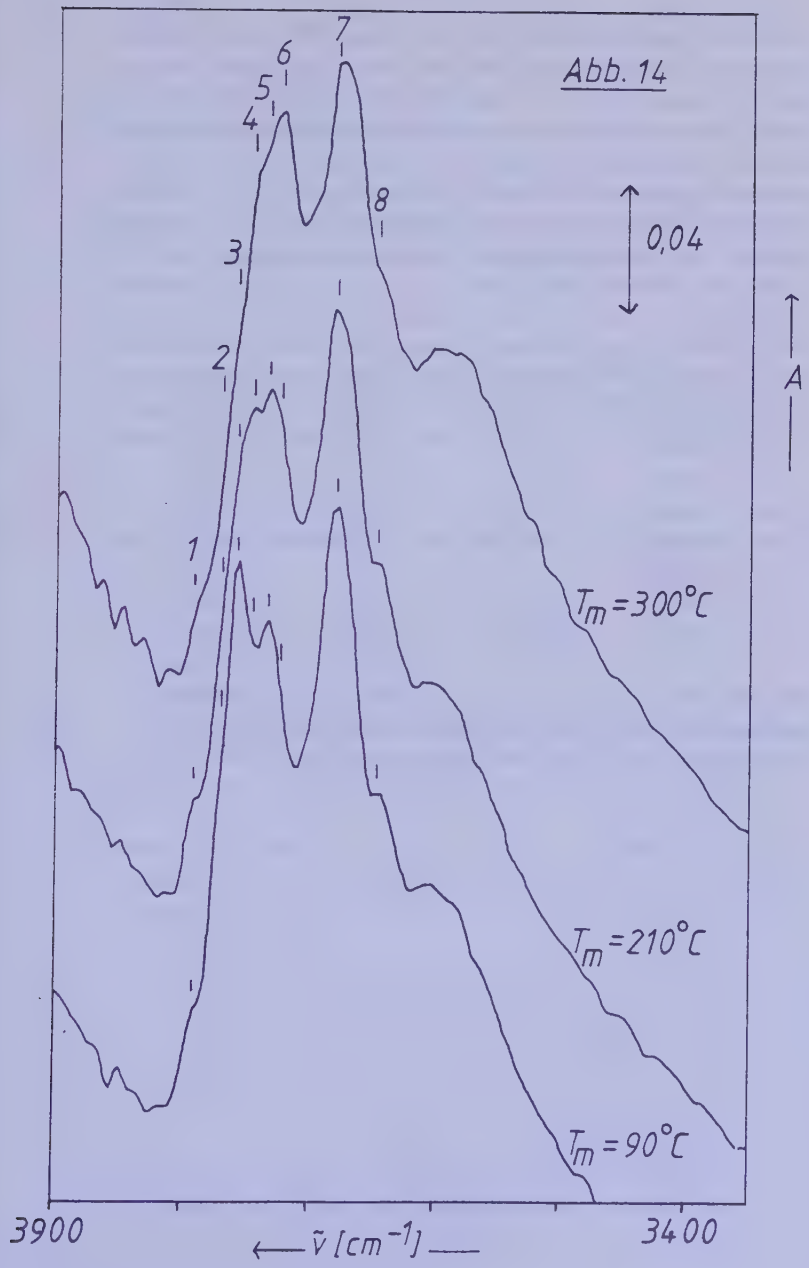


Abb. 14
1
2
3
4
5
6
7
8
0,04
A
T_m = 300°C
T_m = 210°C
T_m = 90°C
3900
3400
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

Zum Beispiel wird nach Peri die Bande 3744 cm^{-1} nach 3710 cm^{-1} und die Bande 3700 cm^{-1} nach 3675 cm^{-1} durch Temperaturerhöhung auf 800°C verschoben. In den Spektren der Abbildung 14 deutet sich im Bereich 3695 bis 3710 cm^{-1} durch eine Schulter mindestens eine weitere Bande neben den gleichzeitig vorhandenen Banden 3678 cm^{-1} /7/ und 3745 cm^{-1} /4/ an.

Peri hat wegen konsequenter Ausheizbehandlung in relativ großen Temperaturintervallen keinen allmählichen Auf- und Abbau von Banden beobachtet.

NR.	$\tilde{\nu}$ OH cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ OD cm^{-1}	$\tilde{\nu}$OH/$\tilde{\nu}$OD	$\tilde{\nu}$OD/$\tilde{\nu}$OH
1	3790	2792	1.3575	0.7367
2	3770	2780	1.3561	0.7374
3	3758	2769	1.3572	0.7368
4	3745	2762	1.3559	0.7374
5	3732	2752	1.3561	0.7374
6	3724	2745	1.3566	0.7371
7	3678	2713	1.3557	0.7376
8	3645	2686	1.3570	0.7369

Tabelle 5
Wellenzahlen der OH- und OD-Banden der Abbildungen 13 (Auflösung 2 cm^{-1}) und 14 (Auflösung 4 cm^{-1})

7.2 Rehydratisierung der Aluminiumoxidoberfläche

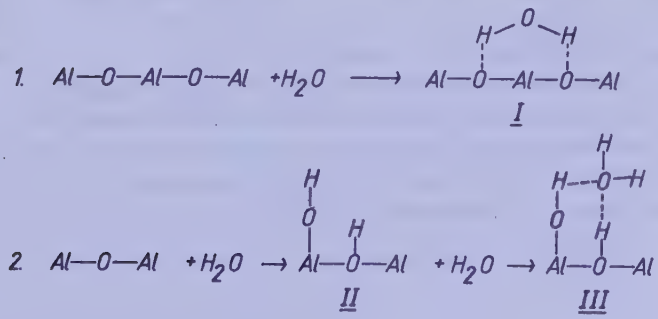
In dieser Arbeit stand das Problem der Rehydratisierung der Aluminiumoxidoberfläche und die Frage nach dem Aufbau der Oberflächenbelegung auf feuchten Presslingen im Vordergrund. Die Pillen wurden fast immer hochausgeheizt (530°C) um einheitliche Vorbehandlungsbedingungen auch im Hinblick auf die Platinkristallite zu gewährleisten. Danach wurden sie zum Teil gezielt wiederbewässert.

Dies geschah durch Eingabe zweier 3 ml-Sauerstoffpulse in den He/D_2-bzw.He/H_2-Strom (Wasserbildung durch Knallgasreaktion) oder durch einen wassergesättigten Heliumstrom. In den Spektren ist nach diesen beiden verschiedenen Bewässerungsarten kein Unterschied zu erkennen.

Es gibt zwei Möglichkeiten, nach denen das Wasser nach der bis zu Temperaturen von 92°C herab durchgeführten Rehydratisierung auf der Oberfläche vorliegen kann:

1. Bindung über starke Wasserstoffbrücken an zwei Oberflächensauerstoffe (I)
2. dissoziative Chemisorption unter Bildung von Hydroxylguppen (II), zusätzliche Wasserbindung durch Ausbildung von H-Brücken zwischen Oberflächenhydroxylgruppen und den freien Elektronenpaaren des Wassers (III)

Beide Möglichkeiten seien durch eine Zeichnung wiedergegeben, die für die zweite Möglichkeit sicher stark vereinfacht ist:



Einen gewissen Aufschluß gibt die Betrachtung der Wasserdeformationsbande. In der Dampfphase liegt sie bei 1595 cm^{-1}. Durch Wasserstoffbrückenwechselwirkung wird sie zu höheren Wellenzahlen verschoben. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien die auf einigen Oxiden gefundenen Banden mit ihren Wellenzahlen aufgeführt:

Oxid	Meßtemp. in °C	Lage in cm^{-1}	Halbwertsbr. in cm^{-1}	Ref.
γ-Al_2O_3-C (Degussa)	92	1640-1650	80	diese Arbeit
γ-Al_2O_3-C (Degussa)	80	1630	---	(28)
η-Al_2O_3	25-100	1640	---	(27)
SiO_2 (Aerosil)	20	1630	80	(63)
TiO_2(Rutil)	20	1620	---	(62)

Tabelle 6 Die Wasserdeformationsschwingung auf einigen Oxiden

Knözinger (28) weist daraufhin, daß Moleküle, die über freie Elektronenpaare nur passiv an H-Brücken beteiligt sind, die Schwingungsfrequenzen des freien Moleküls aufweisen. Er gibt damit der Struktur I den Vorzug, da Struktur III demnach eine Bande bei ca. 1600 cm^{-1} haben müßte. Bei Vorliegen von Struktur I gibt es jedoch für die durch Evakuieren oder Temperaturerhöhung allgemein beobachtete Verschiebung der Bande um ca. 20 cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen keinen Grund. Vielmehr wird die gegenüber der Schwingung des isolierten Wassermoleküls höherfrequente Lage auf eine stärkere kollektive Wechselwirkung von nach III physisorbierten Wassermolekülen beruhen. Hierzu gibt es auch durch kalorimetrische Messungen über die Rehydratisierung von Aluminiumoxiden (27,64) starke Hinweise.

Borello et al. (27) stellen fest, daß die Rehydratisierung von η-Al_2O_3 bei Raumtemperatur unabhängig von der Ausheiztemperatur beides bewirkt, die Bildung von Hydroxylgruppen (dissoziativer Mechanismus) und die Adsorption undissoziierten Wassers (koordinativer Mechanismus).

Die nach dem koordinativen Mechanismus gebundenen Wassermengen sollten mit steigenden Ausheiztemperaturen relativ zu den dissoziativ gebundenen Mengen abnehmen. Die auf die adsorbierten Wassermengen bezogenen Rehydratisierungswärmen bleiben aber unabhängig von der Ausheizbehandlung konstant. Demnach werden durch die beiden Rehydratisierungsmechanismen ungefähr gleich große Energien freigesetzt. Bei der koordinativen Bindung von Wasser wird offensichtlich mehr Energie frei als erwarted. Dies deutet auf eine zusätzliche Stabilisierung z.B. durch laterale Wechslewirkungen hin.

Nach Messungen von Griffiths und Fuerstenau (64) ist ein beträchtlicher Anteil der Wärmeentwicklung beim Einbringen von α-Aluminiumoxid in Wasser auf die Physisorption von Wasser nach Muster III zurückzuführen. Die unerwartet fest gebundene Wasserschicht bleibt bei der Entfernung vom Nulladungspunkt (pH 8 bei 23°C) auf eine Monolage beschränkt. Die Autoren weisen auf die für die Ausbildung stabiler H-Brücken günstige Konfiguration des in III tetraedrisch koordinierten Sauerstoffs hin.

Das Rehydratisierungsproblem sei auch an Hand der eigenen Spektren diskutiert.

Abbildung 15 A zeigt den OD-Bereich eines bei 530°C ausgeheizten Presslings (I) nach Eingabe von zweimal 3 ml-O_2 in den Gasstrom (III und II). Die Presslinge werden auf diese Weise einem Wasserüberschuß ausgesetzt. Unmittelbar nach der Befeuchtung tritt eine sehr breite, unstrukturierte Bande auf (Spektrum III), die sich innerhalb 1 h

zu dem schon in Kapitel 5.2 beschriebenen Spektrum (II) abbaut und sich dann über Stunden nicht mehr verändert. Durch Rehydratisierung bei tiefer Temperatur (92°C) läßt sich unabhängig von der Bewässerungsart und der vorhergehenden Ausheizbehandlung der Feuchtigkeitsgehalt gut reproduzierbar einstellen. Bei einem Pressling stellte sich die integrale Extinktion im OD-Bereich für neun verschiedene Versuche bei 92°C mit einer relativen Standardabweichung der Einzelwerte von 4.3% und einer relativen Standardabweichung des Mittelwertes von 1.5% ein.

In den Spektren der Abbildungen 15 A und B sind folgende Beobachtungen festgehalten:

1. Es entsteht ein breiter Assoziatberg. Er wird hervorgerufen sein durch untereinander assoziierte OD-Gruppen und durch die Wechselwirkung physisorbierten Wassers mit OD-Gruppen.
2. Auch die Zahl der isolierten OD-Gruppen hat gegenüber dem 530°C-Spektrum zugenommen. Dies sieht man am Differenzspektrum IV. Wasser ist dissoziativ chemisorbiert worden.
3. Die 2790 cm^{-1}-OD-Gruppen, nach Peri (57) die basischsten Gruppen, verschwinden durch die Befeuchtung. Die Banden im Bereich 2770 bis 2750 cm^{-1} treten stärker hervor. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen des vorhergehenden Kapitels.

Abbildungen 15 A und B

I: Pressling (Pt 10) nach Ausheizen bei 530°C
II: Spektrum 1h nach Befeuchtung
III: Spektrum unmittelbar nach der Befeuchtung
IV: Differenzspektrum II - I
1 : 2790 cm^{-1} 2 : 2765 cm^{-1} 3 : 2752 cm^{-1}
4 : 2745 cm^{-1} 5 : 2713 cm^{-1}
Auflösung 8 cm^{-1}, T_m = 92°C (für alle Spektren)

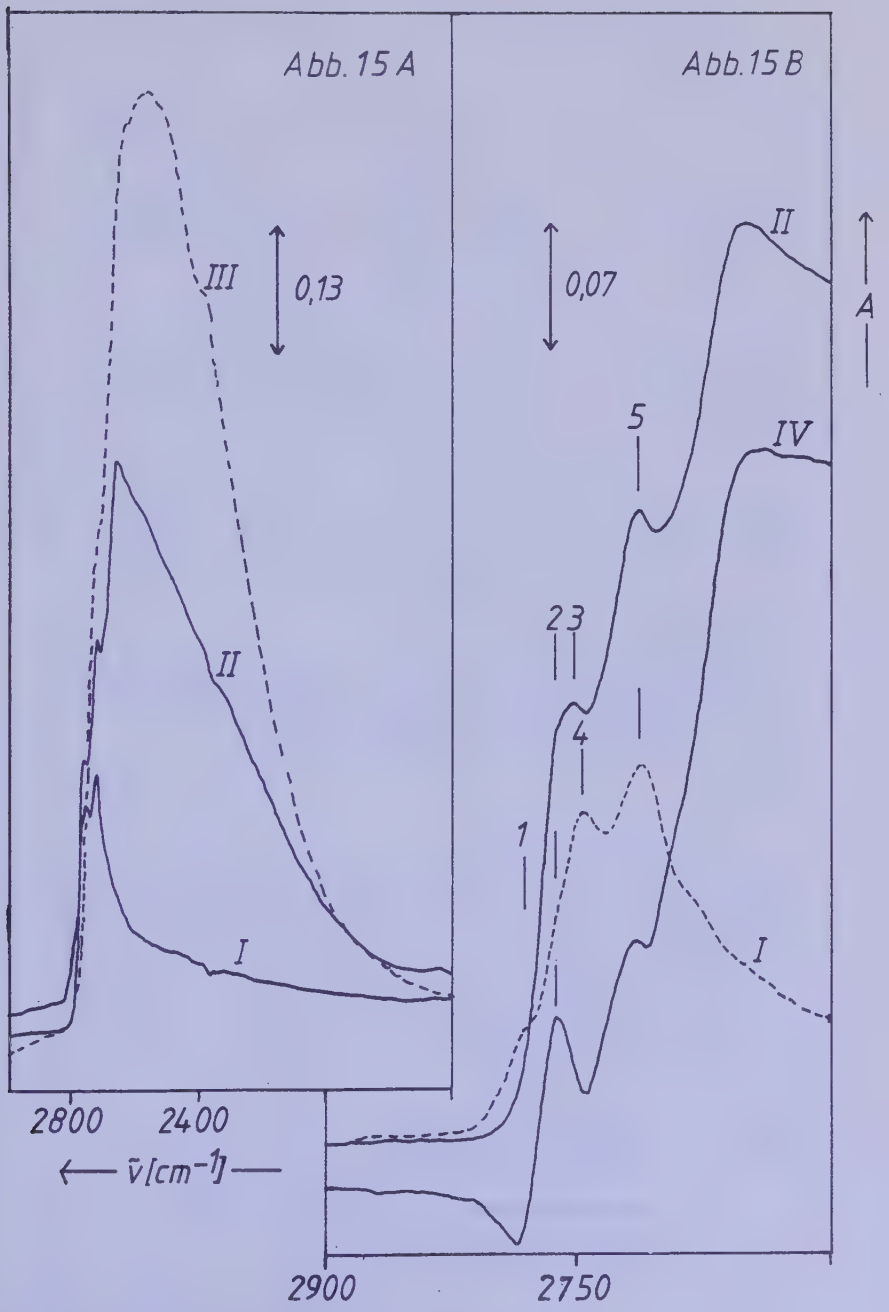


Abb. 15 A
Abb. 15 B
III
0,13
II
I
2800
2400
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
0,07
II
A
5
IV
2 3
4
1
I
2900
2750

7.3 Assoziierte Hydroxylgruppen durch Zwischenpartikelkontakt

Das gleichzeitige Auftreten von Banden isolierter und assoziierter Hydroxylgruppen auf sehr feuchten Presslingen (Abb. 15) deutet auf ein nebeneinander Vorliegen verschieden feuchter Gebiete hin. Zentren assoziierter OH-Gruppen erwartet man auf Grund des Kapillarkondensationseffektes in besonders engen Poren oder in der Nähe von Kontaktstellen zwischen den Oxidpartikeln.
Auch nach Ausheizbehandlung bei höheren Temperaturen verbleibt nach systematischen Messungen von Mc Donald (65) und Tyler et al. (25) ein gewisser Anteil assoziierter OH-Gruppen durch Zwischenpartikelkontakt, der mit steigendem Pressdruck größer wird.

Um einen Überblick über das Ausmaß der Zwischenpartikel-Assoziatbildung unter den Bedingungen dieser Arbeit zu bekommen, wurden Presslinge ungefähr gleichen Gewichts aber verschiedenen Pressdrucks (Pt 1, 78.5 und 235 MPa) nebeneinander vermessen.
Für den unter höherem Druck hergestellten Pressling ist die integrale Extinktion der OD-Bande um einen für alle Temperaturen annähernd gleichen Betrag größer. Dies ist auf eine stärkere Assoziatbande zurückzuführen (Abb. 16).

$T_a = T_{re}$/°C	A_o 235 MPa /cm^{-1}	A_o 78.5 MPa /cm^{-1}	Differenz
92	$15.75 \cdot 10^{-3}$	$14.2 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
150	$11.9 \cdot 10^{-3}$	$9.77 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$
270	$7.6 \cdot 10^{-3}$	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$
350	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
400	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.17 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$
530	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7 Integrale Extinktionen von Pillen gleichen Gewichts und verschiedenen Pressdrucks, Spektrenaufnahme ca. 1.5 h nach Befeuchtung durch Sauerstoffeingabe, $T_m = 92°C$

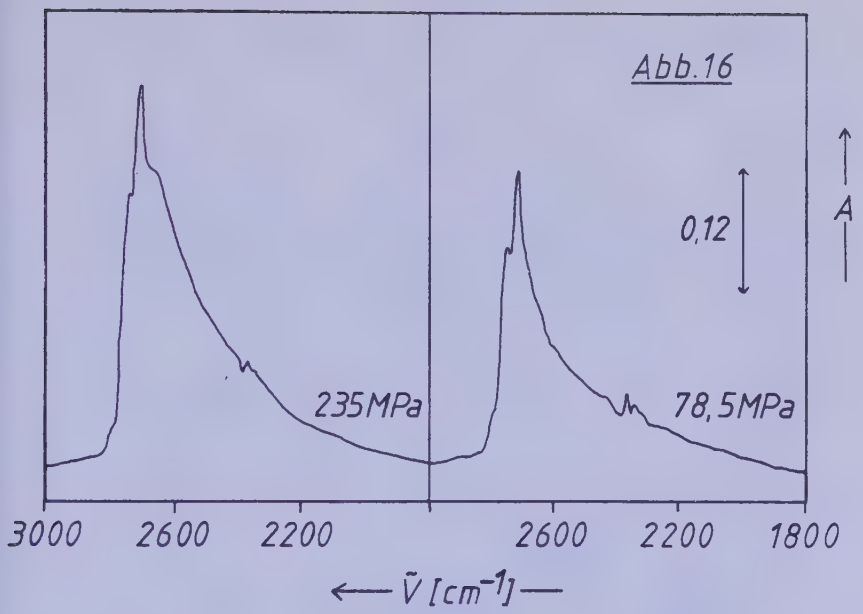


Abbildung 16: OD-Bereich zweier Presslinge verschiedenen Pressdrucks (235 und 78.5 MPa) und gleichen Gewichts nach gleicher Vorbehandlung ($T_a = T_{re} = 530^{\circ}C$), $T_m = 92^{\circ}C$

Die empfindliche Abhängigkeit des H-D-Austausches vom Feuchtigkeitsgehalt wird in 9.1 und 9.2 beschrieben. Bei hohen Ausheiztemperaturen beeinflußt der Pressdruck den Feuchtigkeitsgehalt besonders stark. Auf Grundlage von Ausheiztemperaturangaben wird man den Bedeckungsgrad mit Hydroxylgruppen von Presslingen untereinander und im Vergleich zu Pulverproben nicht vergleichen können.

8. KOHLENMONOXID UND WASSERSTOFF AUF PLATIN

8.1 Das Adsorbat Kohlenmonoxid/Platin

Einen ersten Eindruck von der möglichen Vielfalt der Oberflächenstruktur dispergierter Metallpartikel liefert die Betrachtung der Atomanordnung der drei niedrigst indizierten Miller-Ebenen kubisch-flächenzentrierter Gitter (Abb. 17 (a)). Eine große Zahl von höher indizierten Ebenen, von denen nur wenige bei höherer Temperatur und Anwesenheit von adsorbierten Molekülen beständig sind, läßt sich durch eine periodische Folge von Terrassen und Stufen dieser drei Ebenen beschreiben (81). Die stabilen Flächen sind durch eine hohe Dichte periodischer Stufen von der Höhe eines Atoms gekennzeichnet oder sie sind stufenlos.

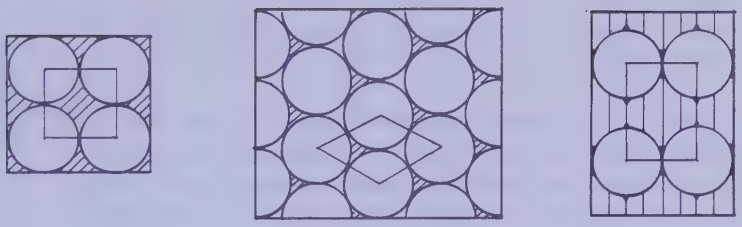
Auf oxidischen Trägern ist mit einem überwiegendem Anteil von (111)-Oberflächenebenen bzw. (111)-Terrassen für Platinkristallite zu rechnen (69).
Das System CO/Pt(111) wurde von Ertl et al. (46) LEED-Spektroskopisch untersucht. Man beobachtet bei 180 K bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1/3$ eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ / R30°-Struktur, die mit wachsender Bedeckung in eine c 4×2-Struktur bei $\theta = 1/2$ und bei der Sättigungsbedeckung ($\theta = 0.68$) in eine hexagonal dichteste Schicht übergeht.

Krebs und Lüth (68) und Froitzheim et al. (67) ordnen unabhängig voneinander auf Grundlage von IR-Reflexions- bzw. ELS-Messungen den LEED-Mustern die in Abbildung 17 (b) und (c) gekennzeichneten Adsorptionsplätze zu.

Abbildung 17: (a) Atomanordnungen auf (111)-, (100)- und (110)-Ebenen kubisch-flächenzentrierter Gitter (entnommen aus Ref.(66)), Kz: Oberflächenkoordinationszahl Adsorptionsplätze für CO auf Pt(111) bei $\theta = 1/3$ (b) und bei $\theta = 1/2$ (c) nach (67,68)

Abb. 17

(a)



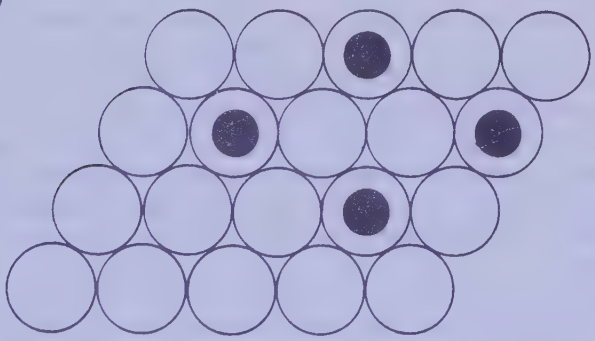
f.c.c.(100)
Kz:8

f.c.c.(111)
Kz:9

f.c.c.(110)
Kz:7

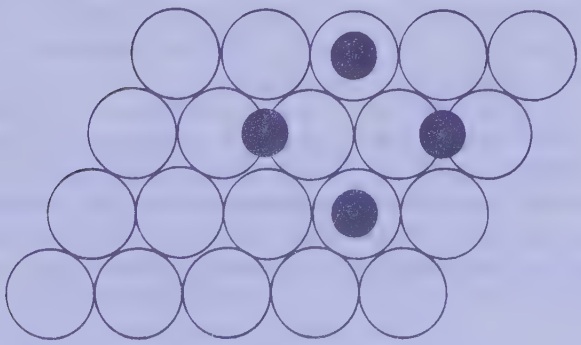
(b)

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R 30°



(c)

C (4×2)



Bei $\Theta = 1/2$ ist die Hälfte aller CO-Moleküle über symmetrische Brücken gebunden. Bei einer weiteren Erhöhung der Bedeckung werden die Moleküle sicher etwas aus ihrer symmetrischen Position herausgedrängt werden (47).

Schon bei Raumtemperatur wird die c 4X2-Struktur nicht mehr beobachtet. Aber auch bei niederen Temperaturen finden viele Autoren keine oder nur eine sehr schwache Bande im Bereich 1800 bis 1900 cm^{-1} für die brückenförmig gebundene Spezies. Dies ist auch in dieser Arbeit der Fall für hochausgeheizte Presslinge, während auf unvorbehandelten Presslingen die Bande für brückenförmig gebundenes CO (1835 cm^{-1}) stärker auftritt (Abb. 18A).
Nach Messungen von Ertl et al. (46) gibt es Hinweise, daß die Dipole der terminal- und brückenförmig gebundenen CO-Moleküle auf Platin entgegengestzt orientiert sind. Nach einem dipolaren Kopplungsmechanismus kann daher Intensität von der niederfrequenten in die höherfrequente CO-Bande überbracht werden (48). Damit ist über das Mengenverhältnis von terminal zu brückenförmig gebundenem Kohlenmonoxid auf Platin IR-Spektroskopisch nichts auszusagen.

Über die Frequenzänderung der Bande des linear gebundenen Kohlenmonoxids mit wachsender Bedeckung wird in (48,55,68) berichtet. In dieser Arbeit war eine für polykristallines Material charakteristische kontinuierliche Verschiebung dieser Bande um 10 bis 14 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen mit wachsender Bedeckung zu verzeichnen.

Für CO auf Pt(100) sind dieselben Schwingungsfrequenzen wie auf Pt(111) gefunden worden (47,82).
Stufenatome und Atome auf sogenannten "kink sites" sind stärker koordinativ ungesättigt im Vergleich zu Terrassenatomen. Auf ihnen wird CO daher stärker adsorbiert.

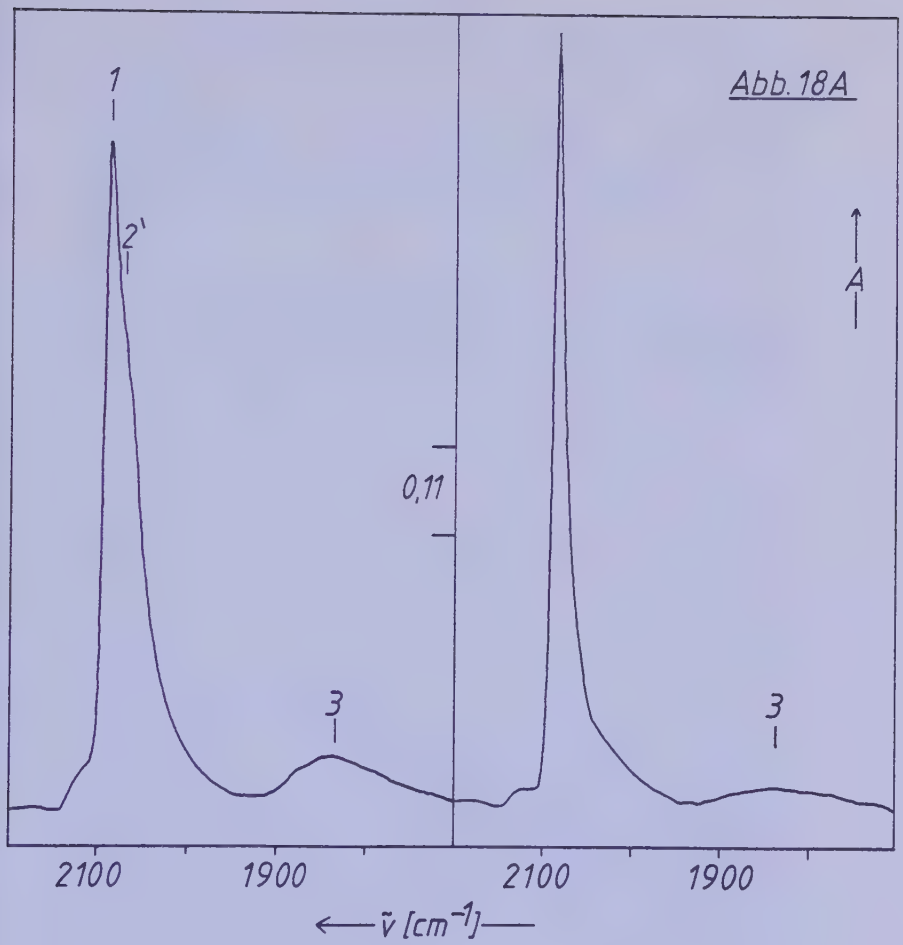


Abbildung 18 A: Spektrum des auf Platin chemisorbierten Kohlenmonoxids auf einem Pressling dieser Arbeit(Pt 10)
T_m = 92°C, Auflösung 4 cm^{-1}
linke Seite: CO auf unvorbehandeltem Pressling
rechte Seite: CO auf einem bei 530°C in He ausgeheizten Pressling, dieses Spektrum wurde auch für die Berechnungen von Tabelle 4 (Kap. 6.3.2) zu Grunde gelegt

1: 2090 cm^{-1} 2': Schulter bei 2080 bis 2070 cm^{-1}
3: 1835 cm^{-1}

Über eine IR-Spektroskopische Unterscheidbarkeit von Terrassen- und Stufenplätzen gibt es widersprüchliche Aussagen.

Mc Clellan et al. (83) können durch gezielte thermische Desorpton auf einem Pt(321)-Kristall die (111)-Terrassen von CO entvölkern. Das auf den Stufen verbliebene CO weist die gleiche Schwingungsfrequenz ($\bar{\nu}$ C-O = 2095 cm^{-1}) auf wie das Terrassen-CO.

Tanaka und White (69) ordnen auf Grundlage von Isotopenaustauschexperimenten ($C^{18}O$ gegen $C^{16}O$) im System Pt/TiO_2 Kohlenmonoxid auf Terrassenplätzen eine 2090 cm^{-1}-Bande und auf Stufenplätzen eine 2077 cm^{-1}-Bande zu.

8.2 Das Adsorbat Wasserstoff/Platin

Atomarer Wasserstoff wird auf Platin in einer schwach gebundenen und einer stärker gebundenen Form adsorbiert. Die schwach gebundene Form sitzt direkt über einem Platinoberflächenatom . Ihre Adsorption läßt sich im Temperaturbereich 27 bis 95°C nach einem dissoziativen Langmuir-Modell beschreiben. Ihre Schwingungsbande bei 2120 cm^{-1} tritt bei Raumtemperatur erst bei Gleichgewichtsdrücken von über 10^{-1} Torr auf. Hier liegt bereits eine Monolage der stärker gebundenen Form vor.

Durch Evakuieren wird die 2120 cm^{-1}-Bande sofort eliminiert. Deshalb wird die schwach gebundene Form auch reversibel gebundene Form genannt .

Die stärker gebundene Form (auch irreversibel gebundene Form genannt) ist als interstitielles Proton auf Oberflächenleerstellen zu betrachten (71,73). Candy et al. (72) ordnen im System Pt/MgO diesem Wasserstoff eine IR-Bande bei 950 cm^{-1} zu. Eine solche Bandenlage ist charakteristisch für ein Wasserstoffatom, das an mehrere Platinatome gleichzeitig gebunden ist.

Aus dem Literaturstudium geht hervor, daß beide Wasserstoffspezies mit Sauerstoff auf Platin Wasser bilden.

Tsuchiya et al. (73) adsorbieren Wasserstoff bei 21°C auf mit Sauerstoff beladenen Platinflächen. Anschließend ist im TPD-Spektrum nur der zum schwach gebundenen Wasserstoff gehörende Desorptionspeak systematisch erniedrigt.

Primet et al. (70) entfernen den reversibel gebundenen Wasserstoff durch Evakuieren bei Raumtemperatur. Nach anschließender Sauerstoffzugabe stellen sie IR-Spektroskopisch die Bildung von Wasser fest. Umgekehrt werten sie die Wasserbildung als Beweis für das Vorliegen erheblicher Mengen fest gebundenen Wasserstoffs nach der Evakuierung. Der wasserstoffbeladene, evakuierte Katalysator hydriert erst nach erneutem Zutritt von Wasserstoff Benzol zu Cyclohexan (51). Offensichtlich ist nur der schwach gebundene Wasserstoff für die Hydrierung von Benzol verantwortlich.

8.3 Wechselwirkung des Adsorbats Kohlenmonoxid/Platin mit Wasserstoff und Wasser

Beobachtungen über Wechselwirkungen von Fremdgasen mit auf Platin chemisorbiertem Kohlenmonoxid sind bis 1966 in (74) zusammengefaßt. In neuerer Zeit gibt es auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen über Adsorbatwechselwirkungen an der Phasengrenze Platinelektrode/Elektrolyt (71,76).

Über die Wechselwirkung mit Wasserstoff gibt es immer wieder gegensätzliche Berichte. Alleine von den in dieser Arbeit schon in anderen Zusammenhängen zitierten Autoren finden einige (51,75) nur einen sehr geringen Einfluß des Wasserstoffs auf das Spektrum des chemisorbierten CO, andere (16,49,76) finden einen deutlichen Einfluß bis hin zum Auftreten neuer Banden.

In dieser Arbeit wurden beide in der Literatur beschriebenen gegensätzlichen Beobachtungen bestätigt. Die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens konnten nicht festgestellt werden. Auf frisch reduzierten Presslingen trat ausnahmslos eine starke Wechselwirkung mit Wasserstoff auf. Im Folgenden wird der Zustand ohne Wechselwirkung mit Wasserstoff mit o.W. abgekürzt, der mit Wechselwirkung mit m.W..

Im Rahmen von Vergiftungsversuchen mit Kohlenmonoxid (Kap. 9.5) wurden an einem Pressling (Pt 10), auf dem, vielleicht in Folge längerer Betriebszeit,nur eine sehr geringe Wechselwirkung von CO mit H_2 bzw. D_2 zu verzeichnen war, die in den Abbildungen 18 B bis E festgehaltenen Beobachtungen gemacht.

Nach Ausheizen bei 400°C in He/D_2 und Abkühlen auf 92°C in He/D_2 erhält man nach CO-Eingabe Spektrum 18 B. Das Maximum der PtC-O-Schwingung wird im Vergleich zu einer Behandlung in reinem Helium um einige cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen verschoben und die asymmetrische Verbreiterung am langwelligen Ende nimmt leicht zu.

Im Spektrum 18 C ist der Pressling vor CO-Eingabe bei 92°C durch Sauerstoffeingabe in den He/D_2-Strom feucht gemacht worden. Die Intensität der 2090 cm^{-1}-Bande (/1/) ist um ca. 15 % erniedrigt. Eine neue Bande bei 2050 cm^{-1} (/2/) entsteht. Die Intensität der Bande für das brückenförmig gebundene CO (/3/) wird deutlich erhöht. Dies muß nicht mit einer Erhöhung des Anteils brückenförmig gebundenen Kohlenmonoxids verbunden sein (Kap. 8.2).

Abbildungen 18 B und C: Kohlenmonoxid auf platinbelegtem Pressling im Zustand o. W., Erläuterungen siehe Text

1 : 2090 cm^{-1} 2 : 2050 cm^{-1} 3 : 1835 cm^{-1}
4 : 2035 cm^{-1} 5 : 1805 cm^{-1} (Auflösung 8 cm^{-1})

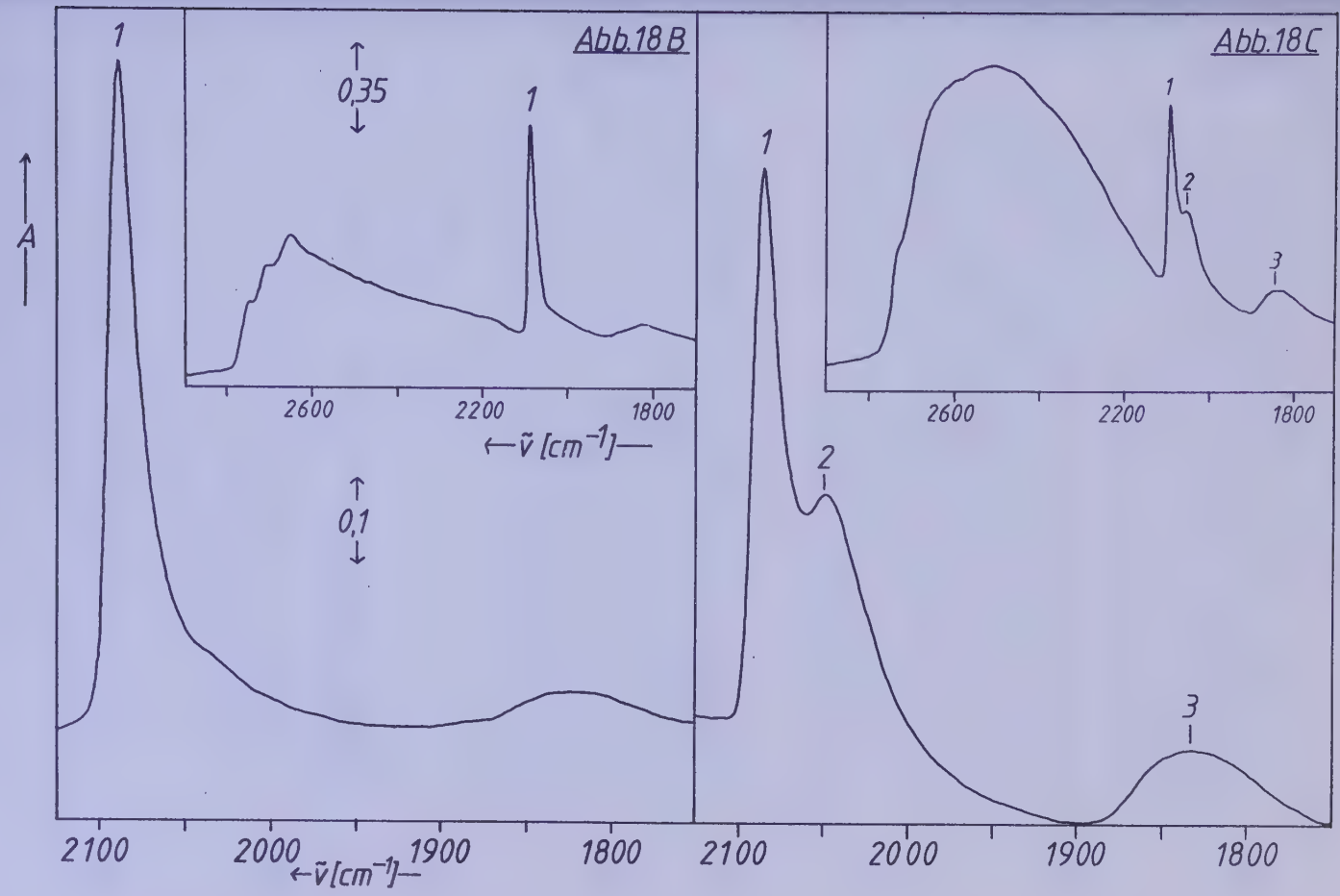


Abb.18 B
Abb.18 C
A
1
2
3
0,35
0,1
2600
2200
1800
2100
2000
1900
1800
←ṽ [cm⁻¹]—

Offensichtlich wird die Bande /2/ durch eine leicht desorbierbare Spezies hervorgerufen. Nach wiederholter CO-Eingabe deutet sich Bande /2/ nur noch als Schulter an und die Extinktion der 2090 cm^{-1}-Bande nimmt etwas zu. (Abbildung 18 D). Durch dieses Spektrum ist der Pressling auch in den Vergiftungsversuchen von 9.5 charakterisiert.

Nach einstündigem Verweilen im He/D_2-Strom bei 92°C (Abbildung 18 E) nimmt im Bereich für das brückenförmig gebundene CO die Bande /4/ ab und die Bande /5/ tritt neu auf. Im Bereich des linear gebundenen CO geht die Schulter bei /2/ weiter zurück und gleichzeitig findet eine starke asymmetrische Verbreiterung bis 2035 cm^{-1} (/4/) statt.

Bei Wiederholung der Versuchsfolge in He/H_2 war kein Isotopieeffekt zu verzeichnen.

Kikuchi et al. (36) beobachten eine Verschiebung der PtC-O-Schwingungsbande auf Pt/Al_2O_3 von 2070 nach 2060 cm^{-1} und ein Anwachsen der 1835 cm^{-1}-Bande im Laufe mehrerer O_2-H_2-Titrationen. Sie führen diese Veränderungen auf den Einfluß des gebildeten Wassers zurück. Haaland und Williams (78) beobachten das Auftreten einer Bande bei 2035 cm^{-1} neben einer sehr intensiven Bande bei 2080 cm^{-1} bei der Oxidation von Kohlenmonoxid über Pt/Al_2O_3 durch Sauerstoff.

Abbildungen 18 D und E: Fortsetzung von 18 B und C, Erläuterungen siehe Text

1 : 2090 cm^{-1} 2 : 2050 cm^{-1} 3 : 1835 cm^{-1}
4 : 2035 cm^{-1} 5 : 1805 cm^{-1}

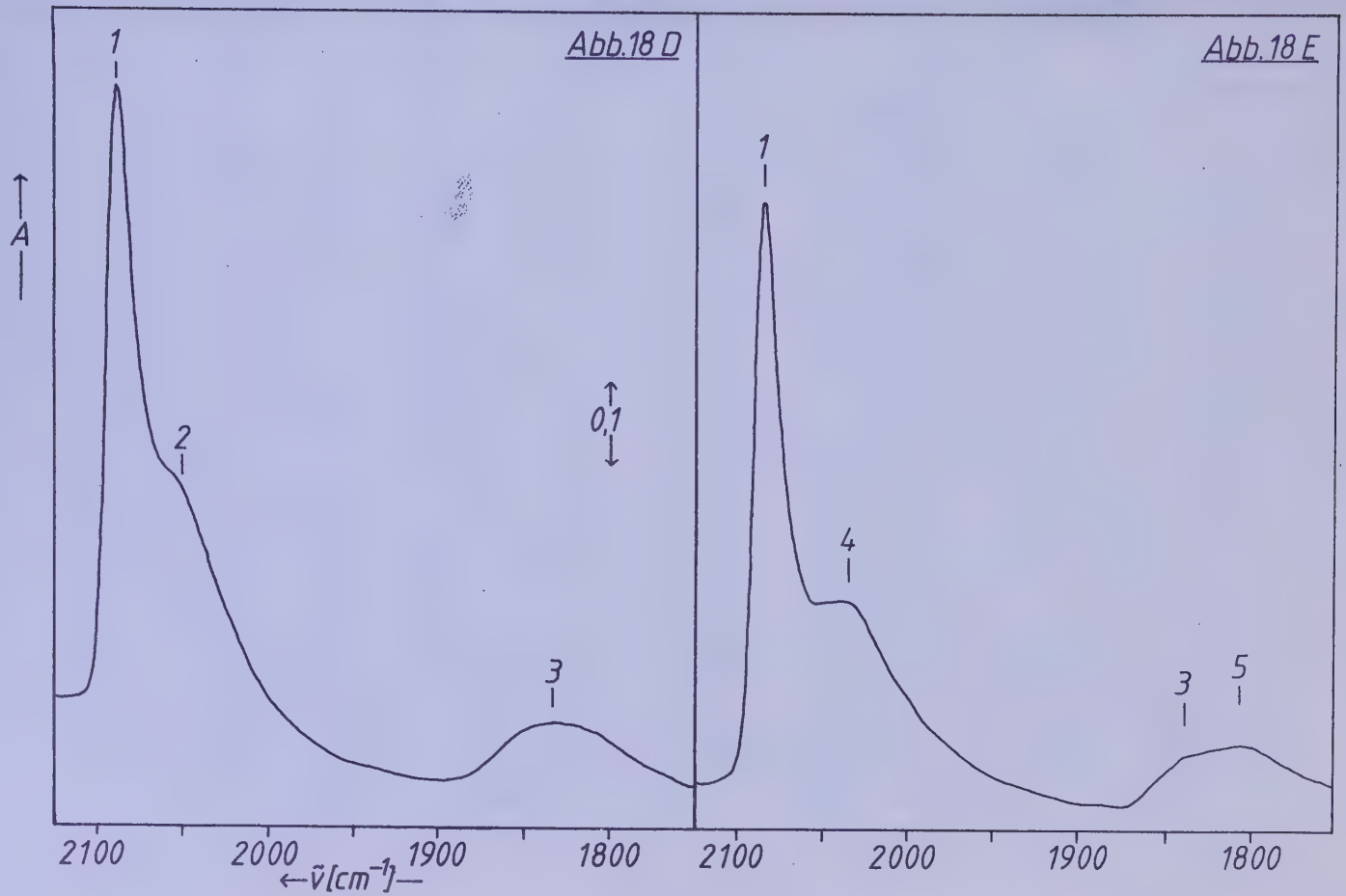


Abb.18 D
Abb.18 E
A
1
2
3
4
5
0,1
2100
2000
1900
1800
←ṽ[cm⁻¹]—

Die Erfahrungen mit Presslingen im Zustand m.W. sind in den Abbildungen 19 A und B zusammengefaßt. Je tiefer die Temperatur ist, bei der solche Presslinge den letzten Kontakt mit Wasserstoff haben, umso stärker ist der Einfluß auf das Spektrum.

Nach Ausheizen bei 500°C in He/H_2, Abkühlen in Helium und Zugabe von CO bei 92°C erhält man Spektrum I (19 A). Nach Ausheizen in He/H_2 bei 400°C und Abkühlen in Helium auf die Meßtemperatur 92°C erhält man Spektrum II (19 A). Die Schulter bei 2080 cm^{-1} (/2/) ist offensichtlich auf das Einwirken von Wasserstoff bei 400°C zurückzuführen. Nach entsprechender Ausheizbehandlung in reinem Helium tritt die Schulter /2/ nicht auf. Ebenso verhält es sich mit Bande /4/ (III, 19 B). Sie ist auf Wasserstoffkontakt bei 250°C zurückzuführen. Ein Isotopieeffekt ist für /4/ nicht zu verzeichnen (IV, 19 B).

Sauerstoffeingabe in den He/H_2- bzw. He/D_2-Strom und anschließende CO-Eingabe (gleiches Experiment wie in Abbildung 18 C) führt ebenfalls zum Autreten der Bande /4/ (V, 19 B).

Oft sind die Banden 2090 und 2070 cm^{-1} nicht getrennt und der Wasserstoffkontakt macht sich in einer asymmetrischen Verbreiterung der 2090 cm^{-1}-Bande zu niederen Wellenzahlen bemerkbar. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Wasserstoff nach einer Ausheizbehandlung in Helium erst bei der Meßtemperatur(92°C) einwirkt und wird schon in (49) beschrieben.

Abbildungen 19 A und B: Spektren des Kohlenmonoxids auf Presslingen im Zustand m.W., Spektren bei 92°C nach
I : Ausheizen bei 500°C in He/H_2 und Abkühlen in He
II: Ausheizen bei 400°C in He/H_2 und Abkühlen in He
III: Ausheizen bei 250°C in He/H_2 und Abkühlen in He
IV: wie III, nur in He/D_2
V : Befeuchtung durch O_2-Eingabe bei 92°C in He/D_2
1: 2092 cm^{-1} 2: 2080 cm^{-1} 3: 2130 cm^{-1} 4: 2070 cm^{-1}
5: 2175 cm^{-1} 5: 2260 cm^{-1} (Auflösung 8 cm^{-1})

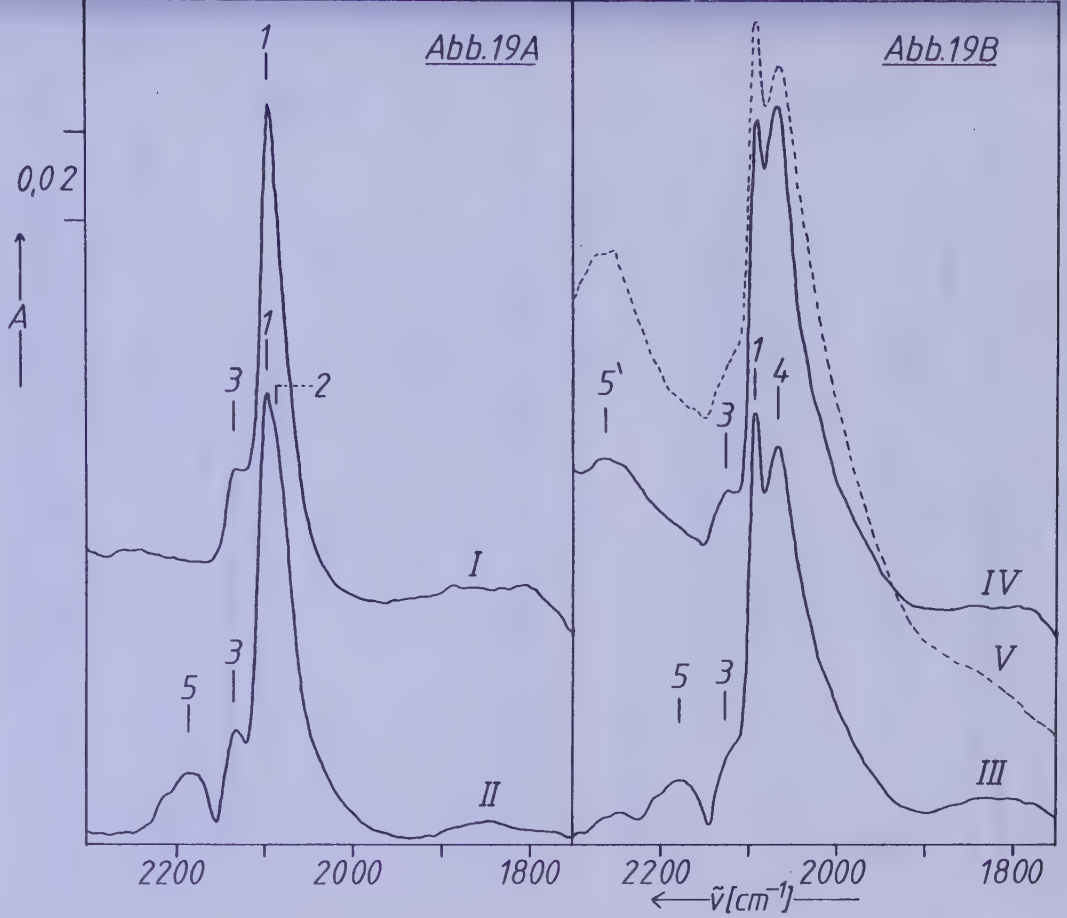


Abb.19A
Abb.19B
0,02
A
1
2
3
5
I
II
III
IV
V
4
5'
2200
2000
1800
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

Ferner ist festzuhalten, daß Kohlenmonoxid auf Presslingen im Zustand o.W. bei 92°C nicht merklich desorbiert wird, während im Zustand m.W. beide Banden (2090 und 2070 cm^{-1}) bei dieser Temperatur nach längerem Verweilen im Gasstrom stark abnehmen. Nach neueren Messungen (77) ist CO auf sehr kleinen Platinkristalliten (< 1.1 nm) schwächer gebunden und wird bei 82°C desorbiert. Nach eigenen Partikeldurchmesserbestimmungen (6.3.2 und 6.3.3) sollten Kristallite dieser Größe nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Nach Messungen von Kunimatsu (76) an Platinelektroden führt die Coadsorption des leicht gebundenen atomaren Wasserstoffs auf der Platinfläche zu einer PtC-O-Schwingung bei 2060 cm^{-1}. Diese Bande verschwindet mit kleiner werdenden adsorbierten Wasserstoffmengen und wird durch eine kontinuierlich wachsende Bande bei 2075 cm^{-1} für unbeeinflußtes Kohlenmonoxid abgelöst.

Wenn coadsorbierter Wasserstoff eine neue Bande für das linear gebundene Kohlenmonoxid hervorruft, dann ist auf den Presslingen dieser Arbeit Wasserstoff auf großen Teilen der Platinflächen nicht coadsorbiert. Die Bande für das nicht beeinflußte CO (/1/) tritt mit nur geringen Intensitätsverlusten neben der Bande /4/ auf. Wahrscheinlich ist für die Bande /4/ für das beeinflußte CO auf Platin ein im Vergleich zur 2090 cm^{-1}-Bande sehr viel höherer Extinktionskoeffizient anzunehmen.

Keine der beiden verschiedenen Adsorptionsplätze wir bei der Adsorption kleiner CO-Mengen bevorzugt belegt. Dies zeigt Abbildung 20. Hier wurde ein bei 530°C in He/H_2 ausgeheizter Pressling bei 92°C in He/H_2 mit 9µl-Pulsen CO "titriert".

Abbildung 20: schrittweise Adsorption von Kohlenmonoxid durch Zugabe von 9 µl-Mengen auf einem Pressling im Zustand m.W. , Eingabe in der Reihenfolge I,II,III,IV und V

1 : 2090 cm^{-1} 4 : 2070 cm^{-1} 6 : 1652 cm^{-1} 7 : 1454 cm^{-1}
8 : 1232 cm^{-1} (Auflösung 8 cm^{-1})

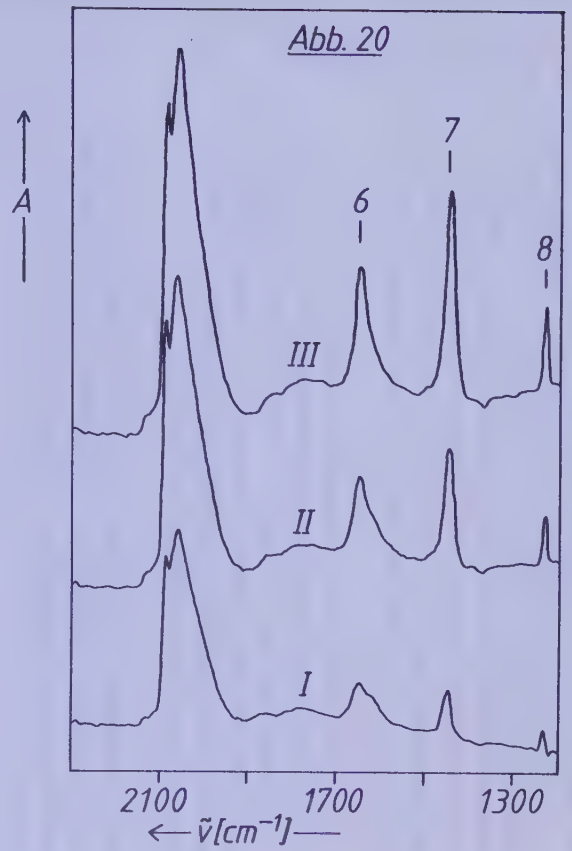


Abb. 20
A
7
6
8
III
II
I
2100
1700
1300
← ṽ [cm⁻¹] —

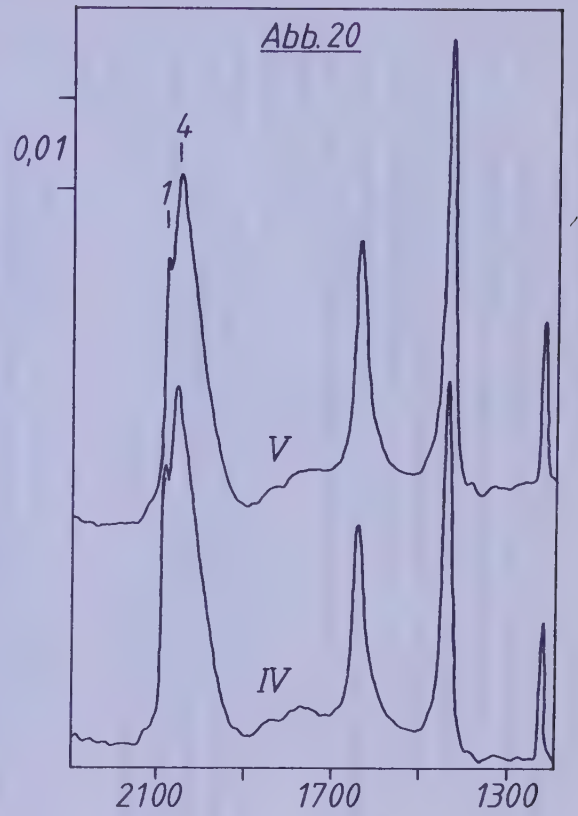


Abb. 20
0,01
4
1
V
IV
2100
1700
1300

Eine interessante Nebenbeobachtung ist das Mitanwachsen der Banden 1652 (/6/), 1454 (/7/) und 1232 cm^{-1} (/8/) bzw. auf deuterierten Presslingen 1639, 1445 und 1000 cm^{-1} (85). Nach Bandenlage und Isotopieeffekt sind diese Banden den in (85) beschriebenen stabilen Hydrogenkarbonatstrukturen zuzuordnen. Bei 92°C werden sie nicht desorbiert. Diese Banden sind bei allen CO-Zugaben zu platinbelegten Presslingen (auch solchen im Zustand o.W.) zu beobachten, wenn vorher hoch genug ausgeheizt wird (ca. 450 bis 550°C).

Bei Presslingen im Zustand m.W. wird oft trotz erneuter CO-Zugabe wieder etwas CO vom Platin desorbiert während die Hydrogenkarbonatbanden weiter zunehmen. Dies ist auch in Abbildung 20 beim Vergleich der Spektren III und IV zu sehen.

Über die Möglichkeit einer Oxidation oder Disproportionierung von Kohlenmonoxid auf Aluminiumoxid gibt es widersprüchliche Berichte (79,80). In dieser Arbeit traten die genannten Banden auch auf Oxid-Presslingen auf. Auf gleich vorbehandelten platinbelegten Presslingen war der Effekt jedoch sehr viel größer. Eine Disproportionierung des Kohlenmonoxids auf dem Platin und anschließende Wanderung des gebildeten CO_2 auf das Oxid ist nicht auszuschließen.

Herz und Mc Cready (77) können das Auftreten hoher CO_2--Anteile bei ihren CO-Desorptionsversuchen mit Pt/Al_2O_3 nicht erklären. Wenn in ihren Versuchen CO_2 aus CO gebildet wird, dann muß nach Schlußfolgerungen der Autoren diese Reaktion unterhalb 98°C stattfinden. Dies kann nach den Beobachtungen dieser Arbeit möglich sein.

Auf die Banden /3/, /5/ und /5'/ der Abbildungen 19 A und B wird im nächsten Kapitel kurz eingegangen. Die Ursachen für Auftreten oder Fehlen dieser Banden konnten nicht geklärt werden.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Wasserstoff bzw. Deuterium kann Veränderungen im Spektrum des auf dispergierten Platinpartikeln chemisorbierten Kohlenmonoxids hervorrufen. Um ein definiertes Spektrum von CO auf Platin zu erhalten sind bestimmte Vorbehandlungsbedingungen zu beachten (Kap. 6.3.2).

Verstärkte asymmetrische Verbreiterung zu niederen Wellenzahlen bzw. das Auftreten neuer niederfrequenter PtC-O--Schwingungsbanden neben der 2090 cm^{-1}-Bande wird durch Verunreinigungen und durch Wechselwirkung mit Wasserstoff verursacht. Auch unter Berücksichtigung des Literaturstudiums (Kap. 8.1) ist nach dem bisherigen Kenntnisstand kein Rückschluß auf die Heterogenität der Platinkristallite (z.B. Anteiligkeit von Stufenplätzen) möglich.

Nur im Zustand o.W. wird bei 92°C CO auf Platin nicht merklich desorbiert und es sind sinnvolle Vergiftungsversuche mit CO möglich (Kap. 9.5).

Sollte Kohlenmonoxid auf Platin disproportionieren, dann könnten durch die regelmäßigen Kontrollen der Platindispersion mit CO Kohlenstoffspuren die Platinkristallite beeinflußen.

8.4 Einfluß von Wasserstoff- und Sauerstoffbehandlungen auf Pt/Al_2O_3-Katalysatoren bei hohen Temperaturen

Durch Wasserstoffbehandlung bei 500°C finden Veränderungen der Platinkomponente von Pt/Al_2O_3-Katalysatoren statt, die nicht mit einer Sinterung verbunden sind (86,87). Nach Menon und Froment (86) wird durch Ausheizen in Wasserstoff bei 450 bis 600°C ein Teil der Platinfläche durch fest gebundenen Wasserstoff reversibel verändert. Die Chemisorptionskapazität für Wasserstoff bei Raumtemperatur in nachfolgenden H_2-O_2-Titrationen wird stark herabgesetzt und Platinzentren für die Hydrogenolyse von n-Pentan und n-Hexan verschwinden. Nach Kunimori et al. (87) treten diese Veränderungen im Zusammenhang mit einer Metall-Träger Wechselwirkung auf.

In dieser Arbeit diente der Zusatz von Wasserstoff bei der Proben- und Meßvorbereitung zur Vervollständigung der Reduktion und der Reinigung der Oxidoberfläche von Karbonatstrukturen (23). Durch die sich oft wiederholenden Ausheizbehandlungen in He/H_2 bei 530°C war an Hand der PtC-O-Schwingungsbande keine Veränderung der Platinfläche, insbesondere auch kein Sinterprozess zu verzeichnen.

Dies steht in Übereinstimmung mit einer sehr frühen Arbeit von Gruber (37), der nach 72-tägigem Erhitzen von Pt/Al_2O_3-Katalysatoren in Wasserstoff bei 500°C an Hand von CO-Adsorptionsdaten nur eine geringe Sinterung feststellt.

Chu und Ruckenstein (88) beobachten auf ihren Modellkatalysatoren (Pt auf dünnen Al_2O_3-Filmen) beträchtliche Sinterung in feuchtem Wasserstoff, geringe Sinterung in trockenem Wasserstoff und geringe Sinterung in Sauerstoff bei 500°C. In (52) wird unterhalb 650°C ebenfalls keine Sinterung durch Sauerstoffbehandlung festgestellt.

In dieser Arbeit wurde ein Pressling (Pt 10) zur Klärung spektroskopischer Fragen 1.5 h in He/O_2 bei 530°C ausgeheizt . Die Platinfläche nahm leicht zu (um ca. 10%, abgeschätzt an Hand der 2090 cm^{-1}-Bande). Nach einer solchen Behandlung ist mit dem Auftreten von PtC-O-Schwingungsbanden oxidierter Platinatome oberhalb 2100 cm^{-1} nach (49) und (69) zu rechnen. Banden bei 2130 und 2175 cm^{-1} (/3/ und /5/ in den Abbildungen 19 A und B)traten in dieser Arbeit eher nach Reduktionsbehandlungen gelegentlich auf, nicht aber nach der Behandlung mit Sauerstoff.

Die Platinfläche ging durch anschließende Behandlung in Wasserstoff bei 650°C (1.5 h) um ca. 20% zurück. Die Reaktivität im Hinblick auf den H-D-Austausch war nach diesem Behandlungszyklus geändert, der Pressling war reaktiver geworden (Kap. 9.3).

9. ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN

9.1 Erste orientierende Messungen

Die Austauschreaktionen auf platinbelegten Presslingen sind durch folgenden Verlauf gekennzeichnet: Nach schnellem Reaktionsbeginn nimmt die Geschwindigkeit stark ab und es verbleibt ein mehr oder weniger großer Rest an langsam austauschenden OH-Gruppen. Nach Unterbrechung der Hydrierung im langsamen Teil läuft die Deuterierung spontan und mit z.T. größerer Geschwindigkeit ab ohne ihrerseits schwer austauschende Reste an OH-Gruppen übrig zu lassen (Abb. 21). Es liegt keine Selbstvergiftung durch die austauschenden Teilchen vor.

Nach Einschalten der in 4.2 beschriebenen Gasreinigungsmaßnahmen konnten durch Einhaltung bestimmter Vorbehandlungsbedingungen Meßreihen erhalten werden, die eine Systematik erkennen lassen.

Die empfindliche Abhängigkeit vom Grad der Rehydratisierung (kurz Feuchtigkeitsgehalt genannt) geht aus den Abbildungen 22 A und B hervor. Der Pressling (Pt 10) ist vor jedem Versuch bei 530°C ausgeheizt worden und anschließend wie in 7.2 beschrieben durch Sauerstoffeingabe bei verschiedenen Temperaturen wiederbewässert worden.

Mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt wird der Anfangsteil der Reaktion schneller und der Anteil der langsam austauschenden OD-Gruppen wird kleiner. Ebenso verhält es sich bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt und steigenden Meßtemperaturen (Abb. 22 C).

Sehr feuchte platinhaltige Presslinge sind unterhalb 100°C, wie schon in (16) für Pt/SiO_2 erwähnt, sehr reaktiv. Dies zeigt Kurve a in Abbildung 23 A für eine Messung bei 92°C.

Abb.21

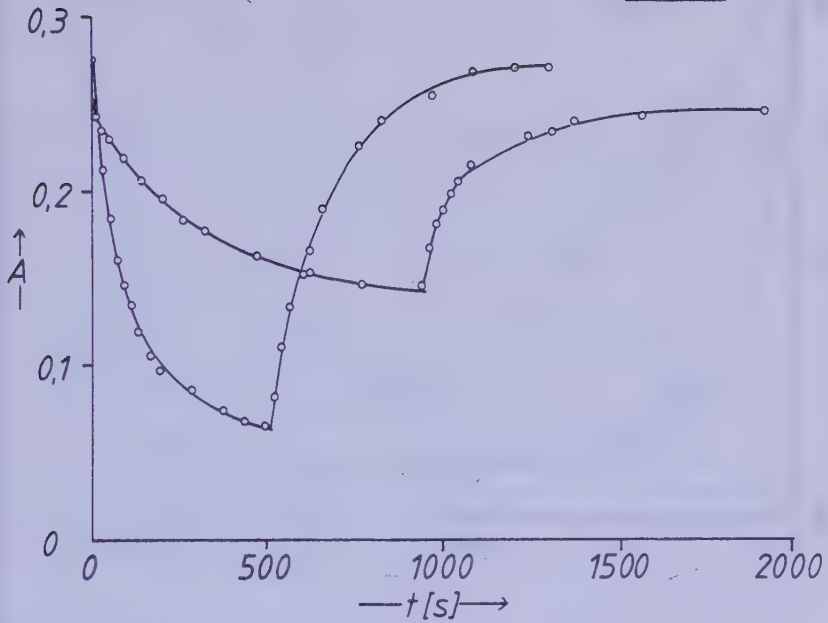


Abbildung 21: Rückdeuterierung nach Abschluß des schnellen Reaktionsteils, T_m = 300°C (573 K)

A steht hier wie in allen folgenden Abbildungen für die Extinktion der Bande bei 2715 cm^{-1} (siehe Abb. 2, Kap. 5.1). Der Partialdruck des Wasserstoffs bzw. Deuteriums beträgt 70 Torr. Dieser Wert gilt auch für alle folgenden Abbildungen. Nur abweichende Partialdrücke werden ausdrücklich erwähnt.

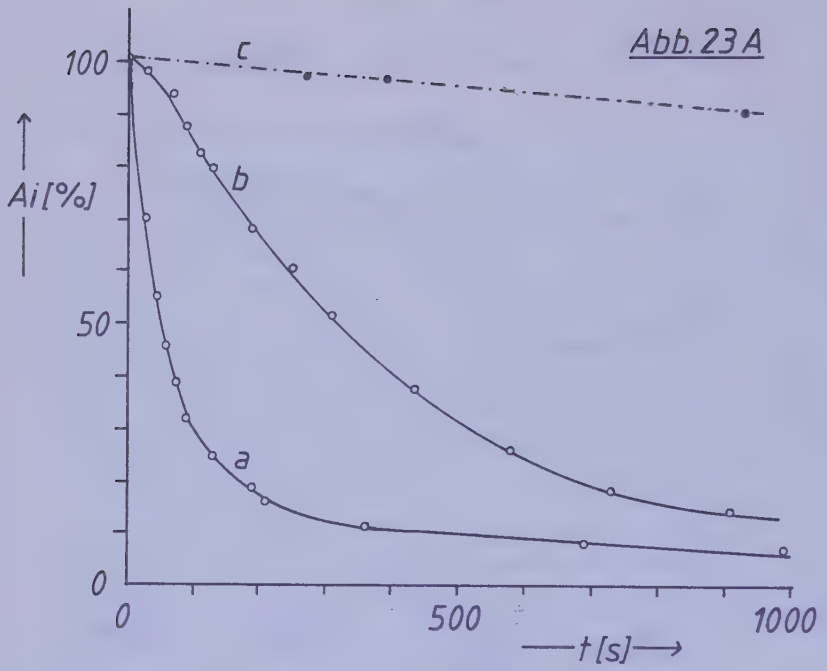


Abb. 23 A
100
50
0
Ai [%]
c
b
a
0
500
1000
t [s]

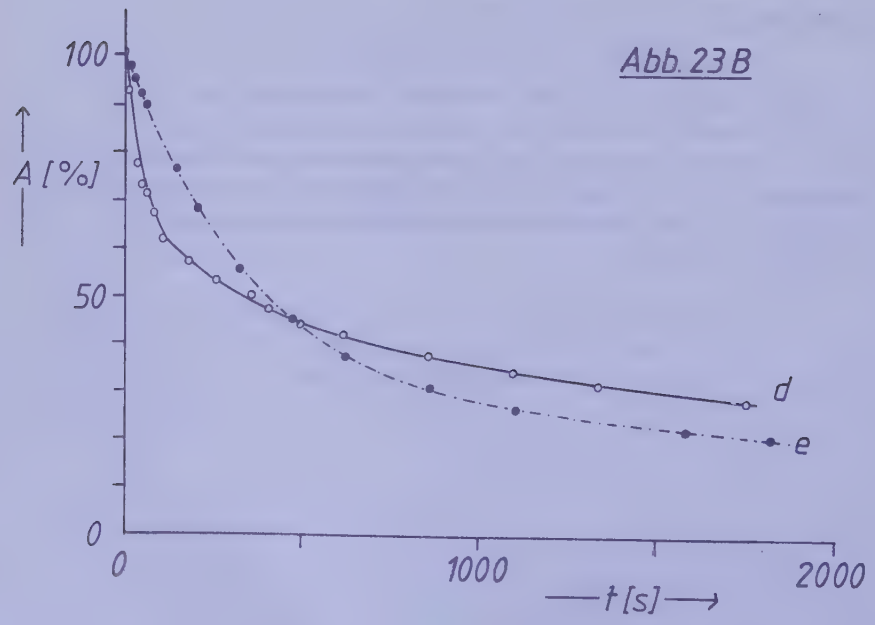


Abb. 23 B
100
50
0
A [%]
d
e
0
1000
2000
t [s]

Abbildung 23 A: H-D-Austausch auf feuchten Presslingen bei 92°C
$T_m = T_{re} = 92°C$ (365 K), $T_a = 530°C$ (803 K)

a : Probe mit Platin (Pt 10)
b : Probe mit 3.5 mm breitem platinbelegtem (1%) Aussenrand (Pillendurchmesser 11 mm), das platinbelegte Material war vor der Herstellung der Pille reduziert worden
c : Probe des reinen Oxids, der Pressling ist im Gegensatz zu a und b durch einen wassergesättigten He-Strom feucht gemacht

Abbildung 23 B: Vergleich der Reaktion auf platinbelegtem Pressling (Pt 10, Kurve d) mit der Reaktion auf dem reinen Oxid (e) unter trockenen Bedingungen
$T_m = 300°C$ (673 K), $T_a = 530°C$ (803 K), $A_o = 2.1 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}

Die Oxid-Proben sind durch Behandlung in wässrig-ammoniakalischer Lösung (Kap. 6.1)hinsichtlich der Vorbehandlung (mögliche Änderung der Koagulationsstruktur, Kap. 6.2) dem platinbelegtem Material gleichgestellt.

(Forts. von S. 76)
Messungen dieser Art sind in Kapitel 5.2 beschrieben und das Austauschverhalten des unter diesen Bedingungen physisorbierten Wassers in Kapitel 5.4 vorgezogen behandelt.

Bei diesem Feuchtigkeitsgehalt kann der Austausch bei Anwesenheit von Platin über relativ große Entfernungen schnell stattfinden. Dies zeigt Kurve b in Abbildung 23 A. Hier ist ein Pressling verwendet worden , der nur an seinem Aussenrand Platin enthält. Der IR-Strahl ist auf die Pillenmitte fokussiert. Ebenso ist zu bemerken, daß dieser Pressling durch Sauerstoffeingabe in den He/D_2-Strom spontan befeuchtet wird.

Auf dem reinen Oxid ist bei 92°C kaum noch ein Austausch zu verzeichnen (Abb. 23 A, Kurve c).

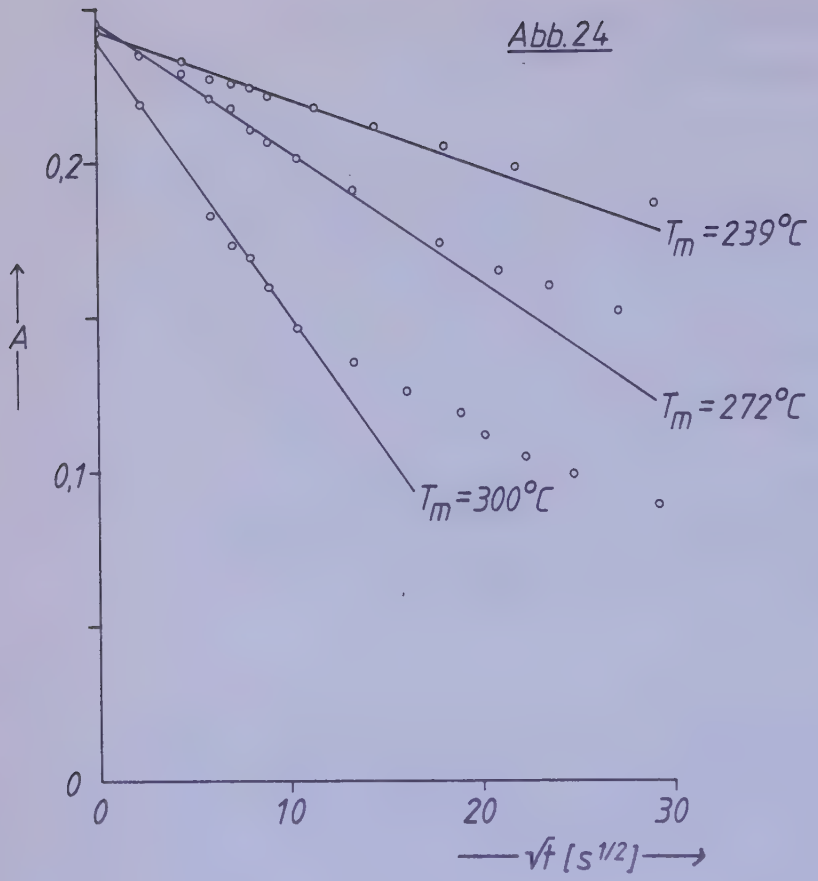


Abbildung 24: Anfangsverlauf (die ersten 900 s) der temperaturabhängigen Versuche von Abbildung 22 C aufgetragen gegen die Wurzel aus der Zeit

Bei höheren Temperaturen (>200°C) findet auch ohne Anwesenheit von Platin ein merklicher H-D-Austausch der Hydroxylgruppen auf dem Oxid statt (13,15). Abbildung 23 B charakterisiert den Unterschied zwischen der Austauschreaktion bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von Platin. Für diese Versuche sind platinhaltiger Pressling und Oxid-Pressling gemeinsam in der Probenhalterung vorbehandelt worden. Der Reaktionsanfang ist durch Platin stark beschleunigt. Es verbleibt ein höherer Anteil langsam reagierender OH-Gruppen.

Charakteristisch für alle Messungen mit platinhaltigen Presslingen ist eine zu Anfang lineare Abnahme der Extinktion mit der Wurzel aus der Zeit. Abbildung 24 zeigt dies an Hand des Verlaufs in den ersten 900 s der temperaturabhängigen Versuche von Abbildung 22 C. Ein solches Verhalten zeigt einen diffusionskontrollierten Vorgang an (2,9,84). Wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird, lassen sich die Versuche im vermessenen Temperaturbereich (35 bis 300°C) sinnvoll nach einem Konzept auswerten, das auf diesem Zusammenhang beruht. Die theoretischen Grundlagen hierzu werden in (2,9) ansatzweise beschrieben und werden in Kapitel 10 noch ausführlich diskutiert.

Auch bei höheren Temperaturen (>200°C) gibt es keine Hinweise für das Vorliegen von Parallelreaktionen. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist die Reaktion auf dem reinen Oxid einer Neubetrachtung zu unterziehen. Es wird sich wahrscheinlich ebenfalls um einen diffusionskontrollierten Vorgang handeln.

9.2 Feuchtigkeitsabhängige Messungen

Im Laufe der Arbeit führte die Auswertung der Daten nach einem Konzept, dem der erwähnte lineare Anfangsverlauf der Extinktion mit der Wurzel aus der Zeit zu Grunde liegt, zu einem in gewissen Grenzen in sich geschlossenem Bild. Hiernach sind die Platinpartikel als Quellen bzw. Fallen für austauschende Teilchen zu betrachten, deren geschwindigkeitsbestimmende Diffusion an zusammenhängende Bezirke von Hydroxylgruppen gebunden ist.

Da gerade an Stellen des interpartikulären Kontaktes mit der Assoziation von OH-Gruppen zu rechnen ist (Kap. 7.3), ist die Behinderung einer solchen Diffusion durch Korngrenzen nicht zu erwarten. Wie in Abbildung 25 A und B gezeigt, steigt mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt die Zahl der langsam austauschenden OH-Gruppen sowohl absolut als auch relativ. Dies spricht gegen eine korngrenzenbestimmte Diffusion.

Die Ursache für den Abbruch des schnellen Reaktionsteils wird in der Struktur der Aluminiumoxidoberfläche zu suchen sein. Der Austausch wird bei Inseln von OH-Gruppen verlangsamt sein, die nicht oder nur wenig über nächste Nachbarn mit OH-Gruppen anderer Bezirke verbunden sind. Selbst auf sehr feuchten Presslingen liegen verschieden feuchte Gebiete nebeneinander vor (Kap. 7.3). Der schnellere Austausch der assoziierten Hydroxylgruppen im Vergleich zu den isolierten Hydroxylgruppen (Kap. 5.2) ist folgerichtig so zu deuten, daß feuchtere Bezirke schneller von den austauschenden Teilchen erreicht werden.

Abbildung 25 A: Langzeitversuche zur Feuchtigkeitsabhängigkeit, T_a = 530°C (803 K) , T_m = 205°C (478 K)

I : T_{re} = 530°C (803 K), $A_o = 1.7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
II : T_{re} = 410°C (673 K), $A_o = 2.4 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
III : T_{re} = 350°C (623 K), $A_o = 3.2 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
IV : T_{re} = 310°C (583 K), $A_o = 4.5 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
V : T_{re} = 205°C (478 K), $A_o = 5.3 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}

Abbildung 25 B: wie 25 A, Extinktionsangabe in Prozent

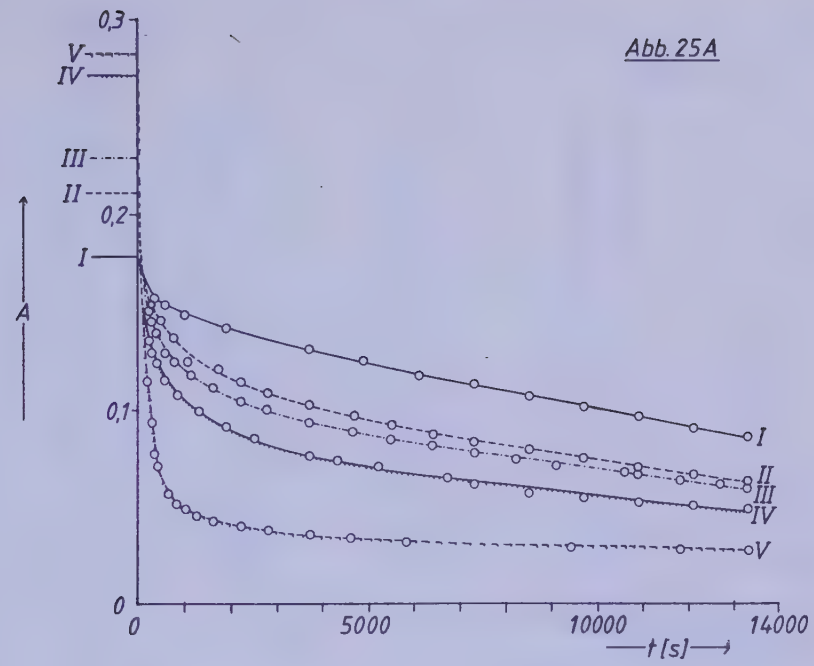


Abb. 25A
0,3
V
IV
III
II
0,2
I
A
0,1
0
0
5000
10000
14000
t [s]
I
II
III
IV
V

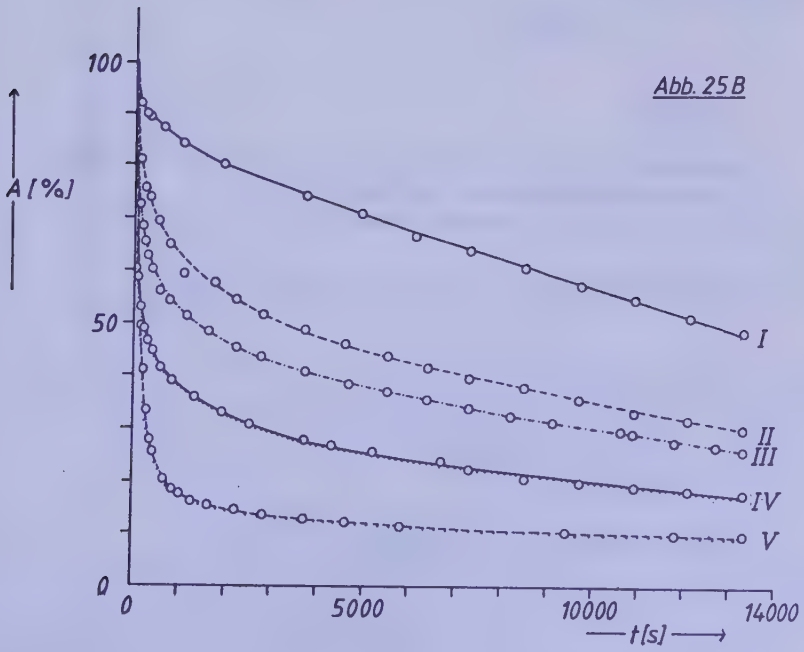


Abb. 25B
100
A [%]
50
0
0
5000
10000
14000
t [s]
I
II
III
IV
V

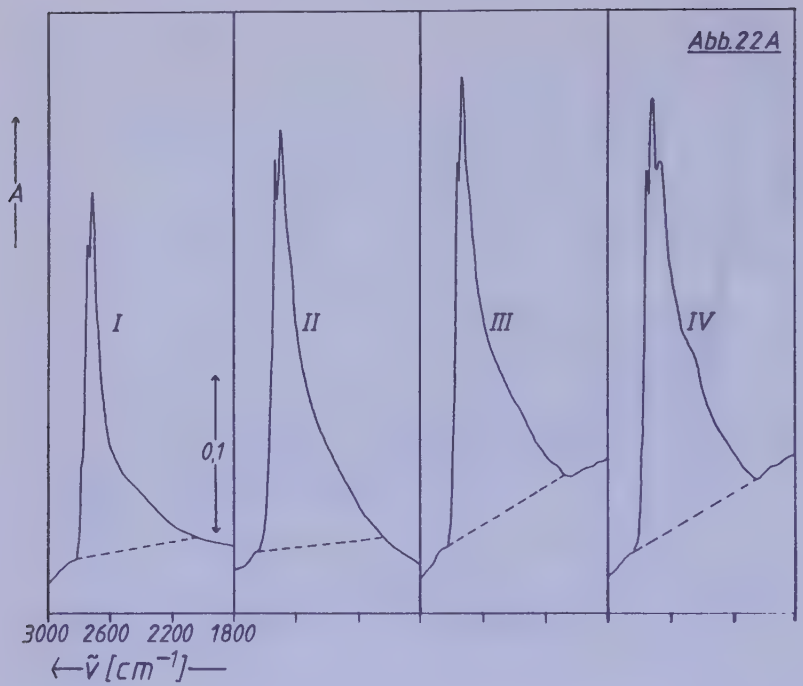


Abbildung 22 A: Ausgangsspektren (OD-Bereich) der feuchtigkeitsabhängigen Messungen von Abbildung 22 B
gestrichelt: Untergrundlinie von 2100 bis 2800 cm^{-1}

Abbildung 22 B: feuchtigkeitsabhängige Messungen,
T_m = 300°C (573 K) T_a = 530°C (803 K)

I : T_{re} = 530°C (803 K), A_o = 2.1 · 10^{-3} cm^{-1}
II : T_{re} = 410°C (683 K), A_o = 3.1 · 10^{-3} cm^{-1}
III : T_{re} = 350°C (623 K), A_o = 3.5 · 10^{-3} cm^{-1}
IV : T_{re} = 300°C (573 K), A_o = 4.26 · 10^{-3} cm^{-1}

Abbildung 22 C: temperaturabhängige Messungen,
T_a = 530°C (803 K), A_o = 2.1·10^{-3} cm^{-1}

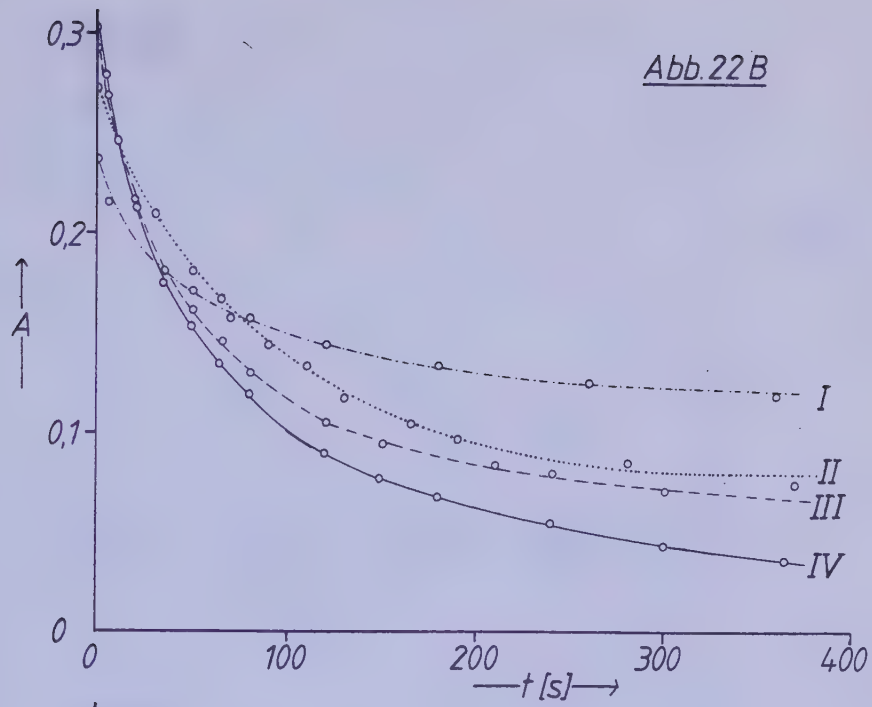


Abb. 22 B
0,3
0,2
0,1
0
A
I
II
III
IV
0
100
200
300
400
t [s]

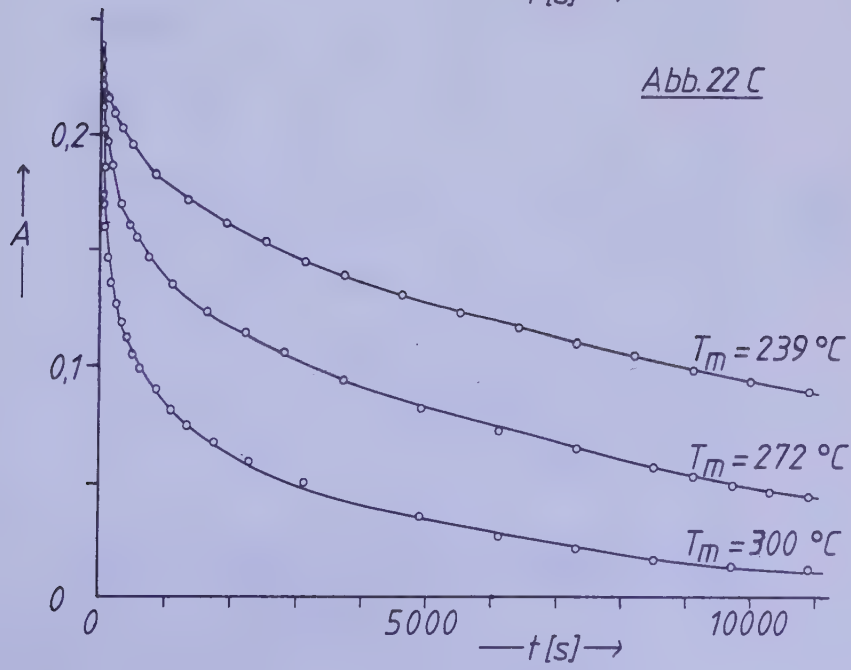


Abb. 22 C
0,2
0,1
0
A
T_m = 239 °C
T_m = 272 °C
T_m = 300 °C
0
5000
10000
t [s]

Abb. 26A

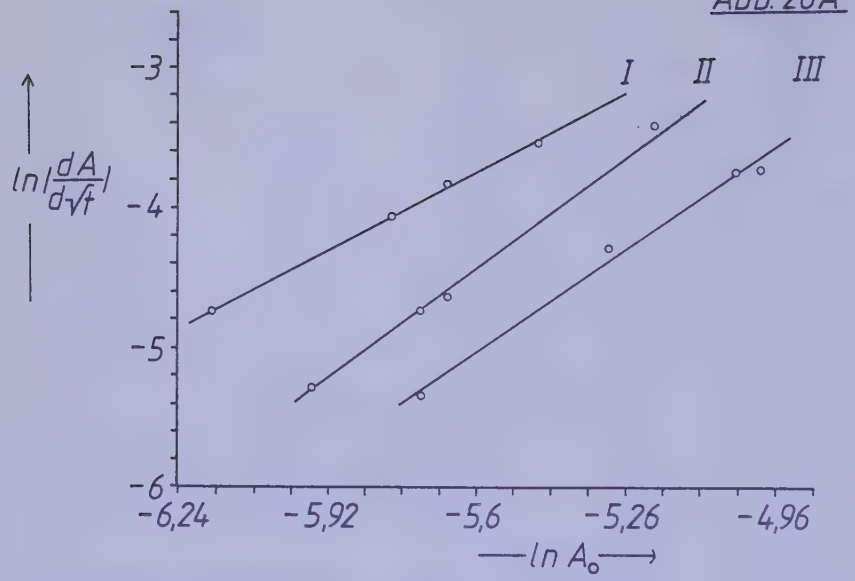
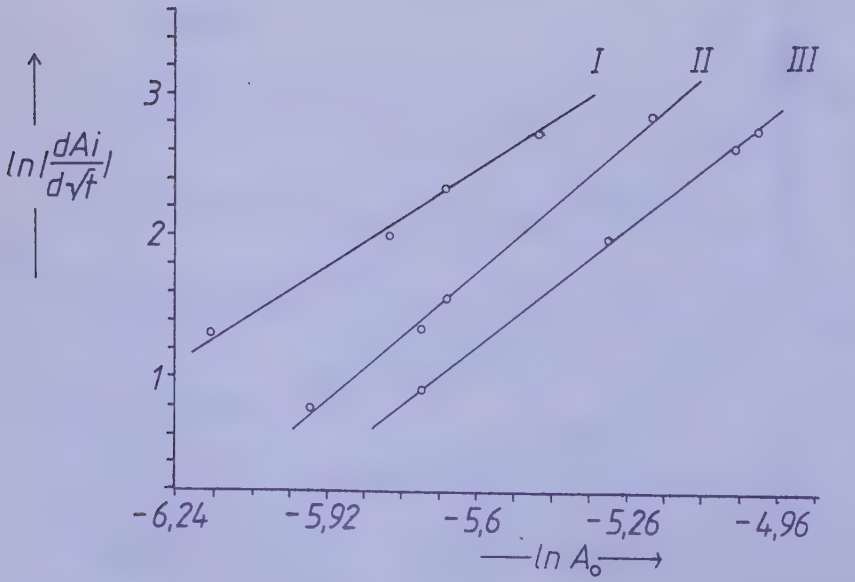


Abb. 26B



Auch auf feuchten Proben sind ungefähr 10% der Hydroxylgruppen besonders schwer zugänglich (Abb. 23 A, Kurve a und b, Abb. 25 B, Kurve V). Erst bei höheren Temperaturen (>250°C) tauschen auch dies Reste schneller aus. Vielleicht handelt es sich um Hydroxylgruppen, die nur durch eine Festkörperdiffusion erreicht werden.

Für den schnellen Reaktionsteil steht die Steigung im Wurzel-Zeit-Diagramm mit dem Feuchtigkeitsgehalt in einem exponentiellen Zusammenhang:

$$\frac{dA}{dt} = a\, A_0^{\,b} \qquad [9.1]$$

Dies ist für die Extinktion der 2715 cm^{-1}-Bande (A, Abb. 26 A) und für die integrale Extinktion (Ai, Abb. 26 B) gleichermaßen experimentell bestätigt.

Die Steigungen und Achsenabschnitte der Geraden in den doppeltlogarithmischen Darstellungen der Abbildungen 26 A und B entsprechen den Größen b und ln(a) der Beziehung 9.1 und sind in Tabelle 8 aufgelistet:

	zu 26 A		zu 26 B	
	b	ln(a)	b	ln(a)
I :	1.70	5.75	2.01	13.68
II :	2.52	9.66	2.80	17.44
III :	2.23	7.46	2.50	15.22

Tabelle 8: Steigungen (b) und Achsenabschnitte (ln(a)) der Ausgleichsgeraden der Abbildungen 26 A und B

Abbildung 26 A und B: T_a = 530°C (803 K)

I : T_m = 300°C (573 K), II und III : T_m = 205°C (478 K)

I und II: Wiederbewässerung durch Eingabe von O_2 in den He/D_2-Strom

III: Wiederbewässerung durch D_2O-gesättigten He-Strom

Für alle Messungen der Abbildungen 26 Aund B wurde der Pressling vor jedem Versuch ca. 1h bei 530°C ausgeheizt. In den Versuchsreihen I und II wurde anschließend wie in 7.2 beschrieben durch Sauerstoffeingabe wiederbefeuchtet. In der Meßreihe III ist die Bewässerung durch einen D_2O-gesättigten Heliumstrom vorgenommen worden. Diese Art der Befeuchtung ist zeitaufwendiger, da anschließend die Kupferleitungen auszuheizen sind.

Es war sicherzustellen, daß es sich bei den beschriebenen Gesetzmäßigkeiten nicht um Effekte handelt, die durch die Art der Befeuchtung künstlich geschaffen werden. Mit einem unterschiedlichen Verhalten war nicht zu rechnen. Auch durch die Methode der Sauerstoffeingabe werden die Presslinge einem Wasserüberschuß ausgesetzt (Kap. 7.2, Abb. 15 A). Presslinge geringen Platingehalts (bis $5 \cdot 10^{-3}$%, Kap. 9.8) und Presslinge, die nur an ihrem Außenrand Platin enthalten (Kap. 9.1) werden spontan durchfeuchtet. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit wird der Feuchtigkeitsgehalt auf platinhaltigen Oxid-Presslingen ohne zusätzliche Maßnahmen zur Befreiung des Gasstromes von Sauerstoffspuren ohnehin durch Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserstoff beeinflußt.

Das Experiment zeigt: Die Reaktivität im schnellen Anfangsteil ist bei der Befeuchtung durch Sauerstoffeingabe ungefähr um den Faktor 2 größer. Die Kinetik ist sowohl hinsichtlich des Zusammenhangs 9.1 als auch des Verbleibens unterschiedlich großer Reste langsam austauschender OD-Gruppen gleich. Daher wurden die Presslinge auch weiterhin durch Sauerstoffeingabe feucht gemacht.

Gegen Ende solcher Versuchsreihen, in denen aus Gründen der Zeitersparnis die Ausheizbehandlung bei 530°C in He/H_2 zwischen den Versuchen ausgelassen wurde, ist oft eine Reaktivitätsänderung zu verzeichnen. Ein Beispiel hierfür zeigt die Abbildung 26 C . Hier wurde nur vor dem ersten Versuch bei 530°C ausgeheizt. Im Anschluß an die Hydrierung (offene Punkte) wurde jeweils die Rückreaktion (ausgefüllte Punkte) durchgeführt.

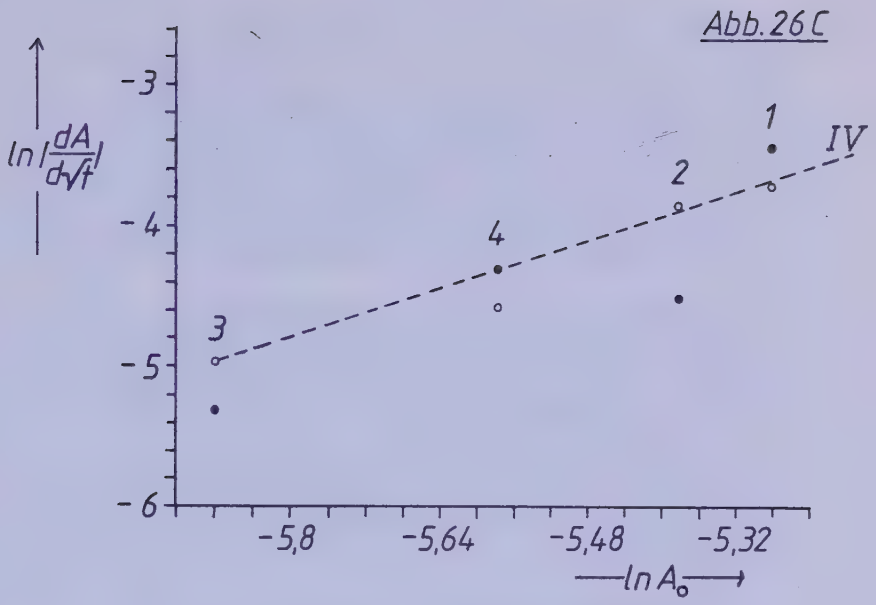


Abbildung 26 C: Messungen im Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt, nur vor dem Versuch Nr. 1 wurde bei 530°C (803 K) ausgeheizt, T_m = 142°C (415 K)
Durchführung der Versuche in der durch die Nummern gekennzeichneten Reihenfolge
offene Punkte: Hydrierungen
geschlossene Punkte: Deuterierungen
IV : Ausgleichsgerade durch die offenen Punkte 1,2 und 3

Nr.	Hydrierung $dA/d\sqrt{t}$ $[s^{-1/2}]$	Deuterierung $dA/d\sqrt{t}$ $[s^{-1/2}]$	Isotopiefaktor
1	$-25.1\cdot10^{-3}$	$-32.9\cdot10^{-3}$	1.31
2	$-21.6\cdot10^{-3}$	$-11.2\cdot10^{-3}$	1/1.93
3	$-6.9\cdot10^{-3}$	$-4.9\cdot10^{-3}$	1/1.41
4	$-10.2\cdot10^{-3}$	$-13.6\cdot10^{-3}$	1.33

Tabelle 9 : die Werte $dA/d\sqrt{t}$ und die Isotopiefaktoren zu den Versuchen der Abbildung 26 C

Zunächst seien nur die Hydrierungen betrachtet:
Durch die offenen Punkte der Versuche 1,2 und 3 ist eine Ausgleichsgerade (IV) gezogen. Dies ist gerechtfertigt auf der Grundlage der Ergebnisse der feuchtigkeitsabhängigen Versuche mit konsequenter Ausheizbehandlung. Der vierte offene Punkt weicht stark von der zu erwartenden Lage auf der Ausgleichsgeraden IV ab. Gegenüber den vorhergehenden Versuchen ist die Reaktivität um den Faktor von ca. 1/1.4 vermindert.
Solche Abnahmen der Reaktivität wurden zunächst als statistische Streuungen und/oder Folgen einer Vergiftung angesehen. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, daß solche Reaktivitätsänderungen mit großer Wahrscheinlichkeit unter anderen Gesichtspunkten zu sehen sind. Im Zusammenhang mit der Messung der Rückreaktion (wie in diesem Beispiel) fiel auf, daß sich die Reaktivität sprunghaft und bevorzugt um bestimmte Faktoren (ca. 1.4 und 2.) ändert (Kap.9.6).

Bei zusätzlicher Betrachtung der Rückreaktion (Deuterierung der Hydroxylgruppen) wird das Bild unübersichtlicher. Dennoch sind die Änderungen nicht willkürlich, weil bestimmte Werte für den Isotopiefaktor eingehalten werden (Tabelle 9 in Verbindung mit Kapitel 9.7).

Bemerkenswert am vierten Versuch ist das im Vergleich zur Hydrierung entgegengesetzte Verhalten der Deuterierung, nämlich ein Reaktivitätsanstieg um einen Faktor von ca.1.4. Die Deuterierung erfolgte unmittelbar im Anschluß an die Hydrierung. Damit ist die Reaktivitätsabnahme bei der Hydrierung nicht durch eine Vergiftung zu erklären.

Für ein solches gegensinniges Verhalten von Hydrierung und Deuterierung und damit verbunden eine sprunghafte Änderung des Isotopiefaktors gibt es im weiteren Verlauf der Arbeit weitere Beispiele (Kap. 9.6 und 9.7).

9.3 Temperaturabhängigkeit

Die sich ständig wiederholenden Ausheizbehandlungen in He/H_2 beeinflussen die Dispersion des Platins nach den Erfahrungen dieser Arbeit nicht (Kap. 8.4). Dies wurde mit Hilfe der Schwingungsbande des linear auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids überprüft (Kap. 6.3.2) und stimmt mit Literaturerfahrungen (37,88) überein.

Man wird davon ausgehen können, daß sich die Kristallite nach einer gewissen Zeit sich ständig wiederholender, gleicher Ausheizbehandlungen nicht mehr ändern oder immer auf die gleiche Weise verändert werden (Kap. 8.4).

Eine solche Gleichbehandlung über einen längeren Zeitraum war nach den Anfangsschwierigkeiten mit der Sauerstoffbefreiung der Gase für zwei Presslinge gegeben (Pt 10 und Pt 8). Pt 8 war wegen des erwähnten schnelleren Austausches einer Hydroxylbande (Kap. 7.1) weniger gut für kinetische Messungen geeignet.

In Abbildung 27 A sind für die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Diffusion solche mit dem Pressling Pt 10 gemachten Messungen zusammengetragen, in denen die integralen Extinktionen A_o mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4% übereinstimmen. Die beiden ausgefüllten Punkte sind keine Meßpunkte. Sie sind aus den Versuchsreihen I und II der Abbildung 26 A extrapoliert.

Die Aktivierungsenergie ist unter trockenen Bedingungen ($A_o = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}, $T_a = 530^{\circ}C$) mit 127 kJ/mol recht hoch für einen Diffusionsvorgang. Kramer und Andre (20) ermitteln auf einem platinbelegten Aluminiumoxid-Katalysator (Al_2O_3-C, Fa. Degussa) die Mengen an Spillover-Wasserstoff in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit durch thermische Desorption. Sie erhalten auf bei $550^{\circ}C$ ausgeheiztem Material eine Aktivierungsenergie der Diffusion von 118 kJ/mol.

Aus dieser recht guten Übereinstimmung der Aktivierungsenergien nach vergleichbaren Vorbehandlungsbedingungen ist nicht zu schließen, daß es sich in beiden Fällen um dieselben diffundierenden Spezies handelt. Wie in Kapitel 3 ausgeführt, wird der Wasserstoff in der Arbeit von Kramer und Andre sehr fest auf der Oxidoberfläche gebunden. Die Zahl der Adsorbtionsplätze ist um drei Zehnerpotenzen kleiner im Vergleich zur möglichen Zahl der Hydroxylgruppen.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion sinkt steil ab mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt (Abb. 27 B). Unter den Bedingungen der 92°C-Messungen (A_o ca. $14 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}) ist ein sehr niedriger Wert zu erwarten. Bei einer Messung bei 35°C mit einem Pressling des oben genannten Feuchtigkeitsgehalts war gegenüber der Messung bei 92°C kein Reaktivitätsunterschied zu verzeichnen.

Die Messungen der Abbildung 26 C konnten nicht in das Schaubild 27 A einbezogen werden. Nach der in 8.4 erwähnten Ausheizbehandlung (1.5 h in He/O_2 bei 530°C und anschließend 1.5 h in He/H_2 bei 650°C) war die zu Anfang erwähnte Kontinuität in der Behandlung des Presslings unterbrochen. Der Pressling war bedeutend reaktiver geworden. In den 142°C-Versuchen der Abbildung 26 C ist der Austausch eher noch etwas schneller im Vergleich zu den 205°C-Versuchen der Abbildung 26 A (II).

Abbildung 27 A : Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Diffusion bei drei verscheidenen Feuchtigkeitsgehalten, die ausgefüllten Punkte sind aus den Versuchsreihen I und II der Abbildung 26 A extrapoliert

Abbildung 27 B : Die Aktivierungsenergie der Diffusion in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt

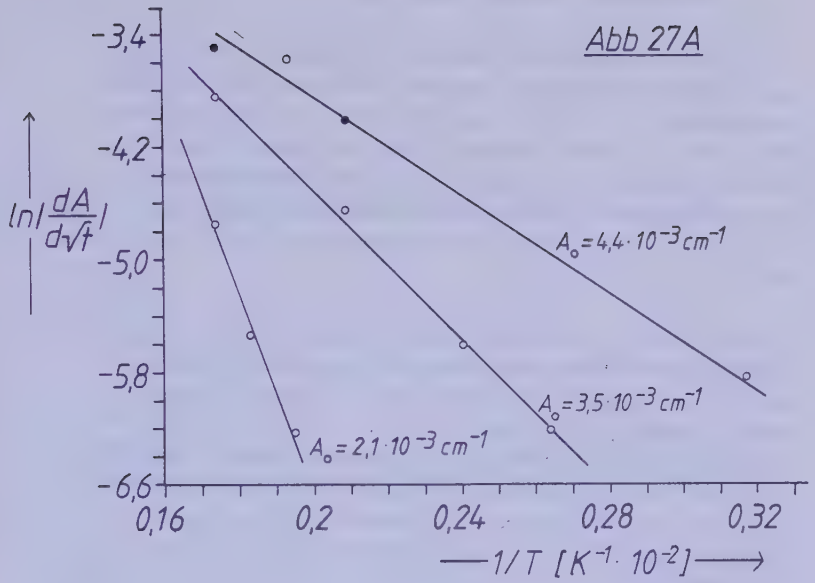


Abb 27A
-3,4
-4,2
-5,0
-5,8
-6,6
ln| dA/d√t |
A₀ = 4,4 · 10⁻³ cm⁻¹
A₀ = 3,5 · 10⁻³ cm⁻¹
A₀ = 2,1 · 10⁻³ cm⁻¹
0,16
0,2
0,24
0,28
0,32
1/T [K⁻¹ · 10⁻²]

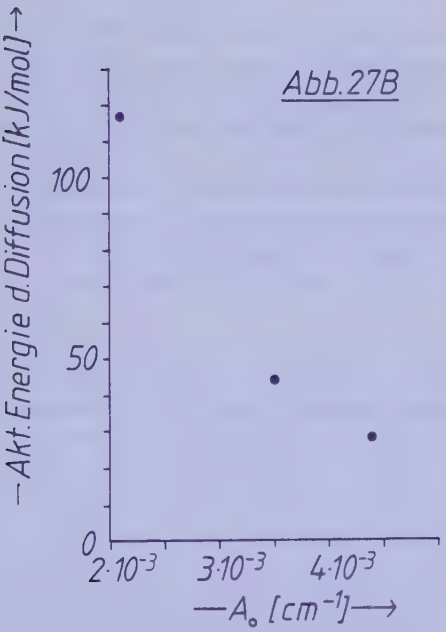


Abb. 27B
Akt. Energie d. Diffusion [kJ/mol]
100
50
0
2·10⁻³
3·10⁻³
4·10⁻³
A₀ [cm⁻¹]

9.4 Partialdruckabhängige Messungen

Partialdruckabhängige Messungen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (92 und 300°C) mit Partialdrücken zwischen 8 und 200 Torr Wasserstoff in Helium durchgeführt. Es ist nicht sinnvoll, mit noch höheren Partialdrücken zu arbeiten. Mit steigendem Wasserstoffanteil wird die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches erhöht und die Meßtemperatur sinkt zu Reaktionsbeginn immer merklicher ab.

Die Ergebnisse der Auswertung nach dem Wurzel-Zeit-Konzept sind in den Abbildungen 28 und 29 (jeweils A und B) dargestellt. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden sind in Tabelle 10 gelistet.
Die Befeuchtung geschah nach Ausheizbehandlung bei 530 bzw. 450°C durch Sauerstoffeingabe (Kap. 7.2). Bei 300°C stellten sich die integralen Extinktionen mit einer Standardabweichung der Einzelwerte von 2.9% und bei 92°C mit 4.2% ein.

Bei 300°C ist die Steigung $dA/d\sqrt{t}$ proportional $p^{0.5}$, bei 92°C ist sie proportional $p^{0.3}$. Die lineare Abhängigkeit von der Wurzel aus dem Partialdruck bedeutet, daß der Diffusion der austauschenden Teilchen eine Dissoziation bei niedrigen Bedeckungsgraden (linearer Anfangsteil der Langmuir-Isotherme für Zweipunkt-Adsorption) vorausgeht (2).
Eine Dissoziation des Wasserstoffs findet auf dem Platin statt. Vergiftungsversuche mit Kohlenmonoxid bestätigen, daß die austauschenden Teilchen von den Platinkristalliten stammen (Kap. 9.5).

Die Adsorption des schwach gebundenen Wasserstoffs (Kap.8.2) ist im Temperaturbereich 27 bis 95°C vermessen und gehorcht einem dissoziativen Langmuir-Modell (70).

Abb. 28	A	B
$T_m = T_{re} = 92^{\circ}C$ $A_o = 11{,}8 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}$		
offene P. ; $T_a = 530^{\circ}C$	0.31	12.6 $cm^{-1}/\ s^{1/2}\ Torr^{0.3}$
geschl. P.: $T_a = 450^{\circ}C$	0.31	6.6 $cm^{-1}/\ s^{1/2}\ Torr^{0.3}$

Abb. 29	A	B
$T_m = T_{re} = 300^{\circ}C$ $A_o = 3.7 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}$		
offene P. : $T_a = 530^{\circ}C$	0.53	3.9 $1/\ s^{1/2}\ Torr^{1/2}$
geschl. P.: $T_a = 450^{\circ}C$	0.52	2.3 $1/\ s^{1/2}\ Torr^{1/2}$

Tabelle 10 Steigungen der Ausgleichsgeraden der Abbildungen 28 A und B und 29 A und B

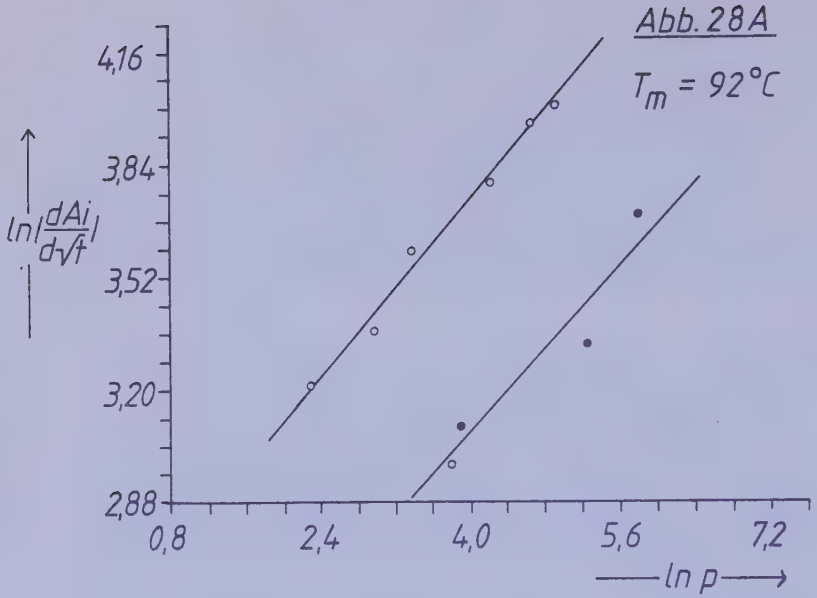


Abb. 28A
T_m = 92°C
4,16
3,84
3,52
3,20
2,88
$\ln\left|\frac{dAi}{d\sqrt{t}}\right|$
0,8
2,4
4,0
5,6
7,2
ln p

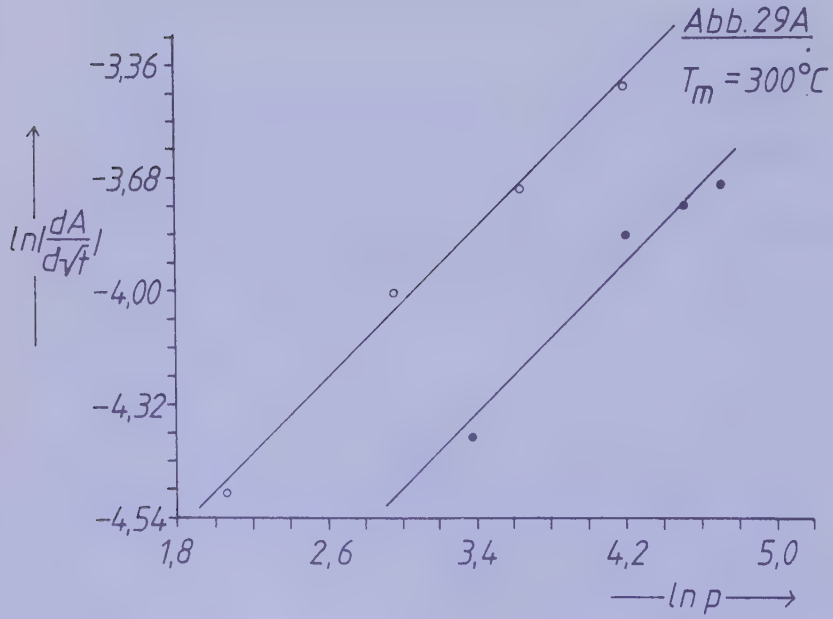


Abb. 29A
T_m = 300°C
-3,36
-3,68
-4,00
-4,32
-4,54
$\ln\left|\frac{dA}{d\sqrt{t}}\right|$
1,8
2,6
3,4
4,2
5,0
ln p

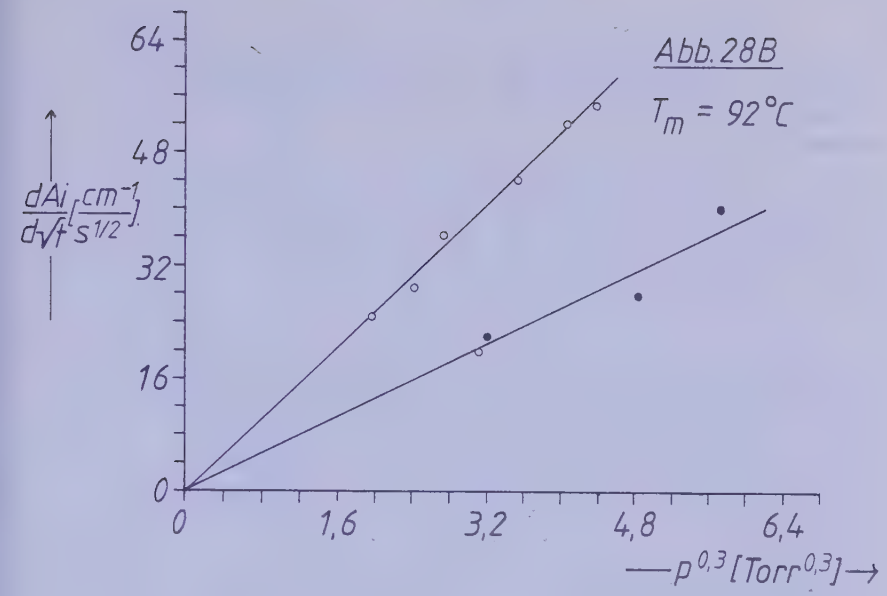


Abb. 28B

$T_m = 92°C$

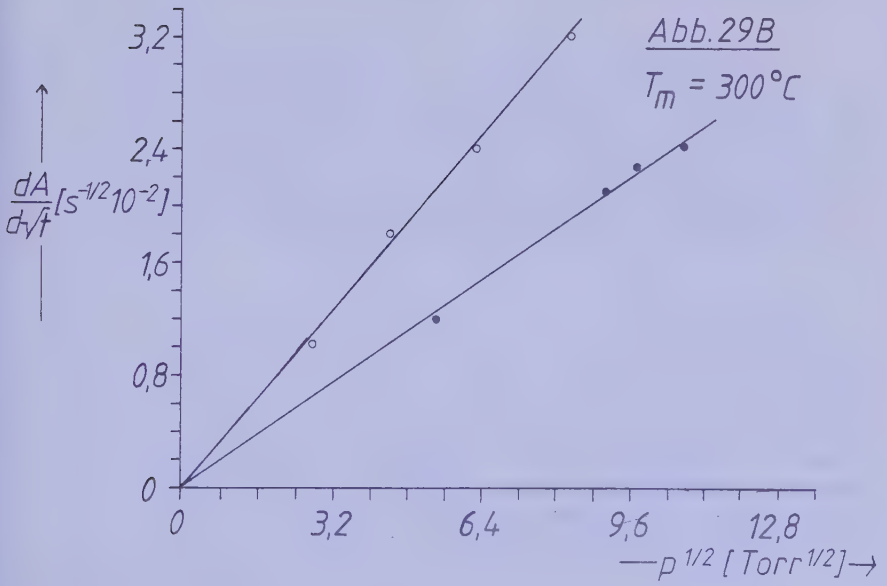


Abb. 29B

$T_m = 300°C$

Aus Daten für eine 60°C-Isotherme des schwach gebundenen Wasserstoffs in (70) geht hervor, daß die Isotherme bereits ab ca. 25 Torr nicht mehr linear zur Wurzel aus dem Partialdruck verläuft. Wenn die schwach gebundene Form des Wasserstoffs für den H-D-Austausch verantwortlich ist, ist ein von 0.5 zu niedriegeren Werten hin abnehmender Exponent für die Partialdruckabhängigkeit bei 92°C zu erwarten.

Alle Versuche wurden mit einem Pressling (Pt 4) gemacht. Die in den Abbildungen 28 und 29 (jeweils A und B) durch ausgefüllte Punkte vertretenen Versuche wurden nach einer längeren Meßpause (Geräteumrüstung) mit der Zielsetzung angetreten, an die vorhergehenden Versuche (offene Punkte) anzuschließen. Die Reaktivität ist im Falle der 300°C-Messung um den Faktor 1/1.65 und im Falle der 92°C-Messung um den Faktor 1/1.9 geringer. Ein Versuch der 92°C-Messung vor der Geräteumrüstung weicht stark ab.

Von den Erkenntnissen des Kapitels 9.7 aus gesehen kann eine mögliche Ursache für die Reaktivitätsänderung in den verschiedenen Ausheiztemperaturen liegen. Nach der Geräteumrüstung war mit Rücksicht auf einen vorhergehenden Defekt an den Heizwicklungen nur bei 450°C ausgeheizt worden. Eine nachträgliche Überprüfung war nicht möglich, da der Pressling zu Bruch gegangen war.

Bei Versuchen, in denen die Presslinge einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt bei der betreffenden Meßtemperatur aufweisen (Grenzfall $T_m = T_{re}$!), verbleibt nur ein Restgehalt von ca. 10% besonders schwer zugänglicher OD-Gruppen (Kap. 9.2). Die Meßwerte solcher Versuche werden oft über einen weiten Bereich gut durch eine Reaktion mit ganzzahliger Ordnung angepaßt (Kap.11). Bei den 300°C-Versuchen

gibt es keinen nennenswerten Anteil besonders schwer zugänglicher ÒD-Gruppen (Kap. 9.2) und man hat bei der Auswertung keine unbekannten Endkonzentrationen zu berücksichtigen.

Zum Beispiel gehorchen die Meßpunkte der partialdruckabhängigen Messungen bei 300°C gut einer Reaktion zweiter Ordnung. Dies zeigt Abbildung 30 A für vier zusammengehörende 300°C-Versuche. Bei kleinen Werten der Extinktion A streuen die 1/A-Werte naturgemäß sehr stark. In Abbildung 30 B sind die Auftragungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit gegenübergestellt.
Die Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Ordnung sind dem Wasserstoffpartialdruck proportional (Abb. 31). Diese Sachverhalte sind an dieser Stelle zu erwähnen, weil die Meßwerte ganz offensichtlich eine Auswertung nach beiden Konzepten zulassen.

Auf den ersten Blick sieht die Auswertung nach einer Reaktion zweiter Ordnung überlegen aus, da alle Meßwerte der Versuche in die Auswertung einbezogen sind. Sie ist jedoch auf den Grenzfall relativ feuchter Presslinge ($T_m = T_{re}$) beschränkt. Für diesen Grenzfall erhält man nicht immer Reaktionen zweiter Ordnung. Es ergeben sich auch Reaktionen erster Ordnung und solche ohne geradzahlige Ordnung während das lineare Wurzel-Zeit-Verhalten durchgehend zu verzeichnen ist. Dies wird in Kapitel 11 nocheinmal zur Diskussion gestellt.

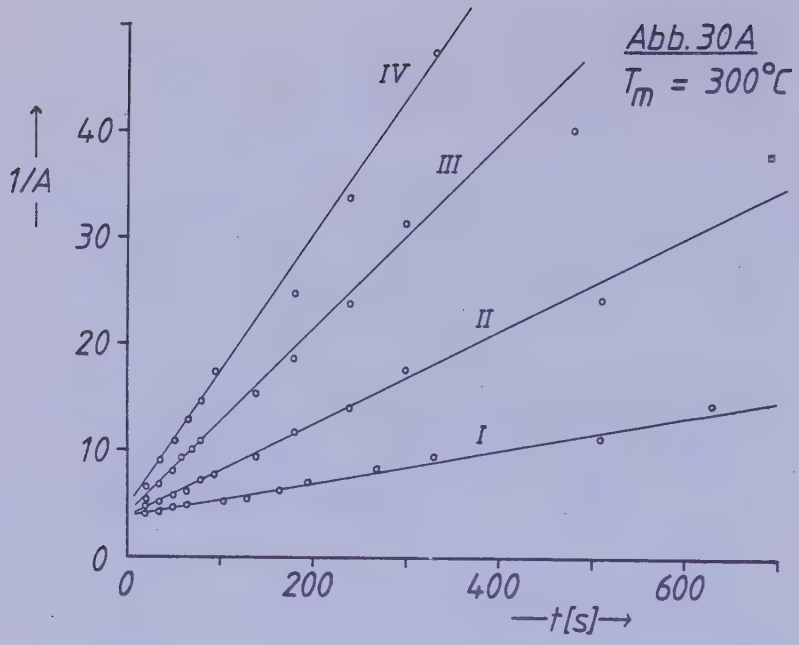


Abb. 30A
T_m = 300°C
1/A
40
30
20
10
0
IV
III
II
I
0
200
400
600
—t[s]→

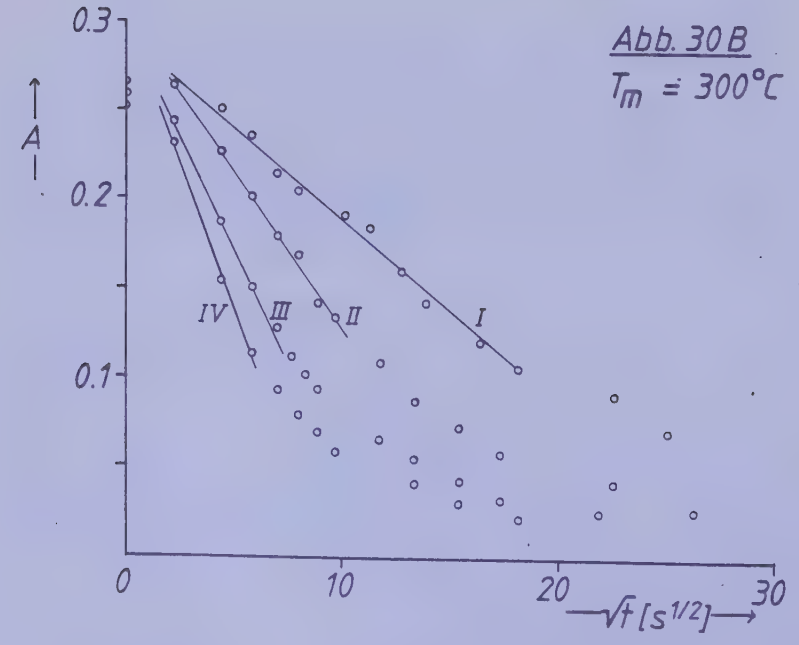


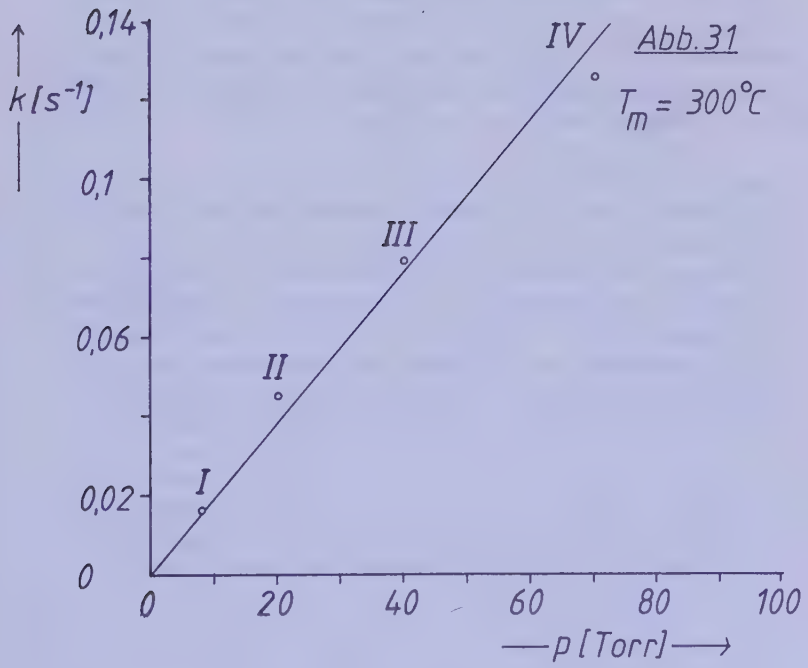
Abb. 30B
T_m = 300°C
A
0.3
0.2
0.1
IV
III
II
I
0
10
20
30
—√t [s^1/2]→

Abbildung 30 A: Auftragung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Ordnung für die vier partialdruckabhängigen Versuche der Abbildungen 29 A und B (offene Punkte)

Abbildung 30 B: s.o., Auftragung gegen die Wurzel aus der Zeit

Abbildung 31: Die Geschwindigkeitskonstante der zweiten Ordnung der partialdruckabhängigen Versuche der Abbildung 30 A in Abhängigkeit vom Partialdruck

I : 8 Torr II : 20 Torr III : 40 Torr IV : 70 Torr



9.5 Vergiftungsversuche mit Kohlenmonoxid

Die Abbildung 32 zeigt einige Austauschversuche, in denen der Pressling (Pt 10) mit Kohlenmonoxid vergiftet ist und die Bedeckung mit Kohlenmonoxid sich während der Reaktion nicht ändert. Dies ist mit Hilfe der 2090 cm^{-1}-Bande (terminal gebundenes CO, Kap. 8.1) überprüft. Presslinge, bei denen bei 92°C keine merkliche Desorption von Kohlenmonoxid stattfindet, sind durch eine geringe Wechselwirkung des chemisorbierten CO mit Wasserstoff bzw. Deuterium gekennzeichnet (Kap. 8.3). Die spektroskopischen Beobachtungen sind in 8.3 beschrieben. Das Spektrum im Bereich der PtC-O-Schwingungsbanden ist bei Vergiftungsversuchen wie in Abbildung 18 D (Kap. 8.3) gezeigt charakterisiert.

Eine ca. 65 prozentige Belegung mit Kohlenmonoxid hat fast keinen Einfluß auf die Reaktivität (Kurve b im Vergleich mit Kurve a). Eine bei 92°C fast vollständige Bedeckung mit CO (Kurve c) hat einen deutlichen Einfluß. Die Reaktivität ist im Vergleich zur Reaktion auf dem reinen Oxid (Kurve d) immer noch sehr hoch.

Nach den partialdruckabhängigen Messungen des vorhergehenden Kapitels geht der H-D-Austauschreaktion eine Dissoziation des Wasserstoffs voraus. Offensichtlich stehen im Versuch c noch genügend Platinplätze zur Dissoziation zur Verfügung. Nach Messungen an Platineinkristallen (34) ist die Wasserstoffdissoziation stark von der Topographie der Kristallitoberfläche abhängig. (111)-Terrassenatome sind bedeutend weniger reaktiv im Vergleich zu Stufenplätzen.

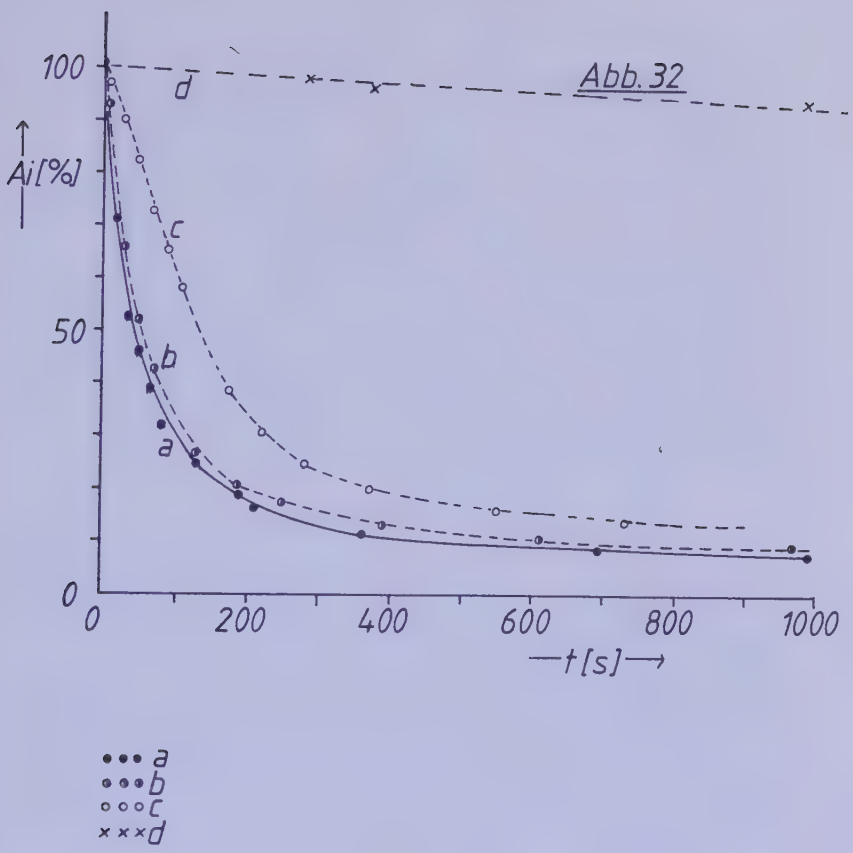


Abbildung 32: Vergiftungsversuche mit Kohlenmonoxid
$T_m = T_{re} = 92^{\circ}C$ (365 K), $T_a = 530^{\circ}C$ (803 K)
a : Pressling nicht vergiftet
b : Pressling mit zu ca. 65 Prozent belegter Platinfläche
c : nahezu vollständige Belegung mit CO bei $92^{\circ}C$
d : Reaktion auf dem reinen Oxid

9.6 Sprunghafte Änderungen der Reaktivität

Für Vergleichszwecke ist es am sinnvollsten, mit feuchten Presslingen bei niederen Temperaturen zu arbeiten ($T_m = T_{re} = 92^oC$, Kap. 5.2). Unter diesen Bedingungen ist eine mögliche Parallelreaktion, die nicht durch das Platin katalysiert ist, auszuschließen.

In Tabelle 11 sind solche Messungen mit Presslingen niedrigen Platingehalts ($\leq 1\%$) und ungefähr gleichen Feuchtigkeitsgehalts aufgeführt. Als Reaktivitätsmaß dient die Steigung $dAim/d\sqrt{t}$ im linearen Anfangsbereich der Auftragungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit. Aim ist die auf die Durchstrahlung einer einzelnen Grenzfläche, vom Pillengewicht unabhängige, integrale Extinktion der OD-Banden (Kap. 5.6).

An Hand dieser Messungen ist festzustellen:

1. Die Reaktivität ändert sich zum Teil sehr stark. Durch die Kontrolle der Schwingungsbande des linear auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids ist sichergestellt, daß keine Änderung der Dispersion stattgefunden hat.
2. Die Reaktivitäten von Hydrierung und Deuterierung ändern sich offensichtlich unabhängig voneinander. Dennoch sind die Änderungen nicht ganz willkürlich. Bestimmte Werte für den Isotopiefaktor tauchen immer wieder auf, nämlich 1.36 und 1.84 bzw. deren Kehrwerte (Mittelwerte, Kap. 9.7). In einzelnen Fällen kommt es zu Abweichungen. Es werden Werte um 1 und höhere Werte erreicht. So z.B. in Nr. 5 und Nr. 6. Ein Fehler in der Partialdruckeinstellung ist auszuschließen (Bem. (2)).
3. Die Reaktivitäten von Pt 1 und Pt 0.17 wird man bei den Nummern 3 und 7 vergleichen können, da hier beide Presslinge gemeinsam eine längere Ausheizbehandlung hinter sich haben (Bem.(1)). Es ist nur ein geringer Reaktivitätsunterschied da. Dies wird in 9.8 diskutiert.

Pressling	$A_o / cm^{-1} 10^{-3}$	Nr.	$dAim/d\sqrt{t} / cm^{-1}\ s^{-1/2}\ 10^{-4}$ Hydrierung	Deuterierung	Isotopiefaktor	Bemerkungen
Pt 1	13.8	1	- 4.7	- 6.45	1.37	(3)
		2	- 6.8	- 9.8	1.44	
		3	-12.5	- 9.8	1/1.28	(1)
Pt 0.17	13.3	4	-11.75	---	---	(3)
		5	- 5.9	-18.9	3.2	
		6	- 5.45	-18.6	3.41	(2)
		7	-11.5	-10.9	1/1.06	(1)

Meßbedingungen: T_a = 530°C (803 K) 1/4 - 1/2 h in He/H_2

$T_m = T_{re}$ = 92°C (365 K)

Bemerkungen : (1) nach 16 h Ausheizen in Helium bei 400°C ausgeführt
(2) unmittelbare Wiederholung des Versuchs nach Überprüfung des Partialdrucks
(3) Ermittlung von A_o durch Integration über den Bereich 2800 - 1800 cm^{-1}

Tabelle 11: sprunghafte Änderungen der Reaktivität

In den feuchtigkeitsabhängigen Versuchen (Kap. 9.2) war es durch konsequente Einhaltung bestimmter Vorbehandlungsbedingungen gelungen, eine Linearisierung der $dA/d\sqrt{t}$-Werte in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt ohne nennenswerte Streuungen zu erreichen (Abb. 26 A und B). Die verschiedenen Reaktivitäten der Versuche von Tabelle 11 waren daher zu diesem Zeitpunkt nicht ohne weitere Tests als statistische Streuungen hinzunehmen.

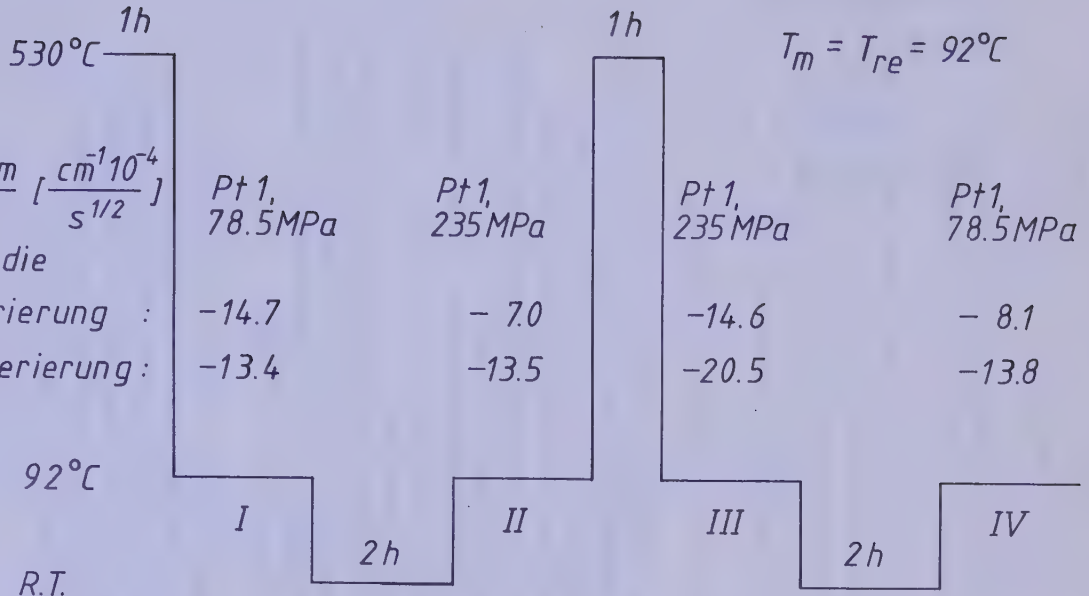
Die Reaktivitätsänderungen sind oft sehr groß und es fällt auf, daß sich bestimmte Werte auch nach längeren Zeiten wiedereinstellen (z.B. die Hydrierungen Nr. 4 und 7, Tabelle 11).

Es lag auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen der feuchtigkeitsabhängigen Meßreihen, in denen die zwischenzeitliche Ausheizbehandlung weggelassen wurde (Abb. 26 C, Kap.9.3), nahe, die Reaktivitätsänderungen auf eine nicht konsequent gleiche Ausheizbehandlung zurückzuführen. Diese Annahme bestätigte sich durch eine Zufallsbeobachtung (Abb. 33 A).

In Abbildung 33 A sind Messungen mit Presslingen verschiedenen Pressdrucks schematisch dargestellt. Die Presslinge sind hintereinander in der Probenhalterung angeordnet.

Nach einer einstündigen Ausheizbehandlung in He/D_2 bei 530°C ist der H-D-Austausch auf dem Pressling Pt 1, 78.5 MPa bei 92°C verfolgt (I). Nach zwischenzeitlichem Absinken der Temperatur auf Raumtemperatur (R.T.) wegen eines Defektes in der Regeleinheit zeigt Pt 1, 235 MPa erheblich geringere Reaktivität bei der Hydrierung im Vergleich zur vorhergehenden Messung mit Pt 1, 78.5 MPa (vergleiche II mit I). Nach Ausheizbehandlung bei 530°C zeigt Pt 1, 235 MPa die ungefähr gleiche Reaktivität bei der Hydrierung wie Pt 1, 78.5 MPa in I (vergleiche III mit I). Nach der nun bewußt wiederholten Pause von 2h bei Raumtemperatur ist die Reaktivität der Hydrierung für Pt 1, 78.5 MPa auf einen ähnlich geringen Wert abgefallen wie er vorher für Pt 1, 235 MPa nach Verweilen bei Raumtemperatur zu verzeichnen war (vergleiche IV mit II).

Abb. 33A


1h
530°C
1h
$T_m = T_{re} = 92°C$
$\frac{dAim}{d\sqrt{t}}$ $[\frac{cm^{-1}10^{-4}}{s^{1/2}}]$
für die
Pt 1, 78.5MPa
Pt 1, 235MPa
Pt 1, 235MPa
Pt 1, 78.5MPa
Hydrierung : −14.7 − 7.0 −14.6 − 8.1
Deuterierung : −13.4 −13.5 −20.5 −13.8
92°C
I
II
III
IV
2h
2h
R.T.

In der nächsten Versuchsserie (Abb. 33 B) wurde mit einem Pressling (Pt 1, 253 MPa) durch verschiedene Verweilzeiten bei Raumtemperatur gezielt versucht, den sprunghaften Charakter der Reativitätsänderung zu verifizieren.

In der Bilanz über die Ergebnisse dieser Versuche ist eine negative und eine positive Seite zu vermerken.

Auf der negativen Seite ist zu verzeichnen, daß die vorhergehende Reaktivitätsminderung der Hydrierung durch längeres Verweilen bei Raumtemperatur (Abb. 33 A, II) sich nicht wiederholt. Ausgerechnet nach einer Ausheizbehandlung bei 200°C erfolgt der Reaktivitätssprung (V).

Auf der positiven Seite ist zu vermerken:

Mit einer Standardabweichung der Einzelwerte von 3.7% stellt sich siebenmal diegleiche Reaktivität ein. Auch nach 60h bei Raumtemperatur im leichten Heliumstrom tritt keine merkliche Minderung der Reaktivität ein (IV und VII). Es ist offensichtlich kein Stoff im He-Strom, der die Presslinge allmählich vergiftet.
Der einzige Reaktivitätswechsel erfolgt wieder sprunghaft (V) und es wird der ungefähr gleiche Wert wie in Versuch II der Abbildung 33 A erreicht.
Der Feuchtigkeitsgehalt stellt sich auf dem Pressling in den neun Versuchen (Pt 1, 235 MPa, Versuche in 33 A und B) mit einer Standardabweichung der Einzelwerte der integralen Extinktion der OD-Banden von 4.7% ein.

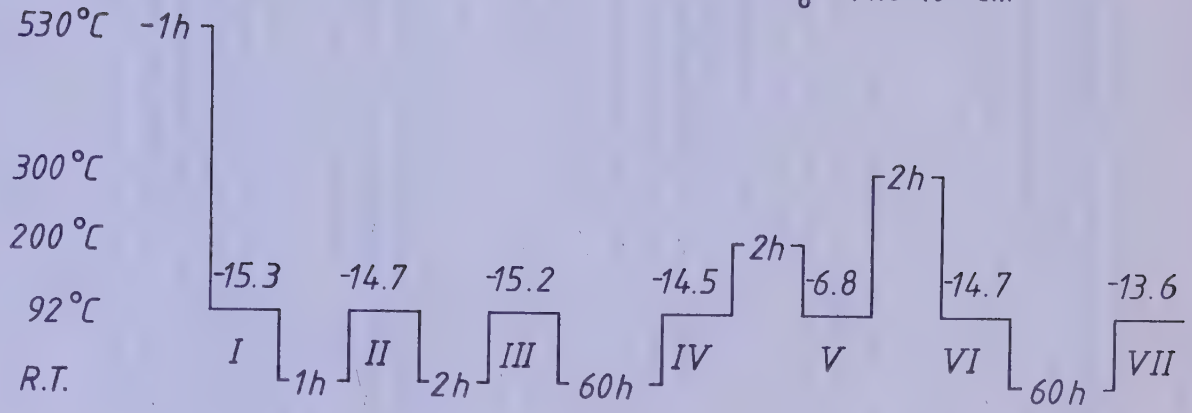
Man kann zusammenfassend folgende Aussagen treffen:
Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist sehr gut. Es sind hohe Ansprüche an dies Messungen zu stellen. Es gibt Reaktivitätssprünge, die ihre Ursachen in der Vorbehandlung haben, aber nicht gezielt reproduziert werden können.
Eine Vergiftung liegt offensichtlich nicht vor.

Abb. 33B

$T_m = T_{re} = 92°C$

Pt 1, 235 MPa

$A_o = 14.8 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$



9.7 Der Isotopieeffekt

Die Deuterierung wurde bis auf wenige Ausnahmen im Anschluß an die Hydrierung ausgeführt. Die Partialdruckeinstellung erfolgte über eine Volumenstromeichung (Kap. 4.3). Wenn die Partialdrücke von Wasserstoff und Deuterium nicht genau übereinstimmen, können die im nächsten Absatz aufgeführten Isotopiefaktoren leicht systematisch verfälscht sein.

Der Isotopiefaktor ändert sich ähnlich sprunghaft wie die Reaktivität. Beispiele sind in Tabelle 9 (Kap. 9.3) und Tabelle 11 (Kap. 9.6) aufgeführt. Es treten bevorzugt die Faktoren 1.36 und 1.84 bzw. deren Kehrwerte auf. Der Wert 1.36 ergibt sich als Mittelwert aus 13 Versuchen mit einer Standardabweichung der Einzelwerte von 0.05 und der Wert 1.84 aus 4 Versuchen mit einer Standardabweichung der Einzelwerte von 0.11. Zusätzlich sind einige Werte um 1. und relativ große Werte von 3.2 und 3.4 (Tabelle 11, Nr. 6 u. 5) zu verzeichnen.

Die Zahlen 1.36, 1.84 und 3.4 sind miteinander verknüpft:

$$(1.36)^2 = 1.85$$
$$(1.84)^2 = 3.39$$

Die sprunghafte Änderung des Isotopieverhaltens ist klassich nicht erklärbar. Hin- und Rückreaktion wurden bei vier verschiedenen Temperaturen vermessen (92, 142, 205 und 300°C). Faktoren größer 1.36 bzw. kleiner 1/1.36 wurden nur bei 92°C fesgestellt.

Für eine Platzwechseldiffusion von Protonen bzw. Deuteronen in zusammenhängenden Bezirken von OD- bzw. OH- Gruppen ist kein Isotopieeffekt zu erwarten (90). In beiden Fällen (Hydrierung und Deuterierung) sollte die Diffusion der schwereren Deuteronen die Geschwindigkeit bestimmen.

6.8 Abhängigkeit von der Verteilungsdichte des Platins

Auf Metall/Träger-Katalysatoren nimmt die Dispersion des Metalls mit abnehmender Metallkonzentration stark zu (38). Tabelle 12 zeigt, wie sich dieser Effekt bei den Presslingen dieser Arbeit auswirkt.

Pt 2	Pt 1	Pt 0.17	
18	9	3	(1)
$0.58 \cdot 10^{16}$	$0.51 \cdot 10^{16}$	$0.29 \cdot 10^{16}$	(2)
$3.17 \cdot 10^{14}$	$3.2 \cdot 10^{14}$	$1.65 \cdot 10^{14}$	(3)
1.4	5.5	25.4	(4)

(1) : $\bar{d}$ in nm aus Tabelle 4 (Kap. 6.3.2)
(2) : Platinfläche in nm^2 bezogen auf 1 cm^2 geometrische Presslingfläche (Tabelle 4)
(3) : Platinfläche je mg Oxid
(4) : Zahl der Platinpartikel auf 1000 Oxidpartikel (Annahme kugelförmiger Teilchen, $\bar{d}$ Al_2O_3-C 12 nm)

Tabelle 12 Platinkonzentration und Dispersion

Obwohl der Platingehalt in Pt 0.17 nur knapp ein Fünftel von Pt 1 beträgt, ist die auf die Gewichtseinheit des Presslings bezogene Platinfläche nur um die Hälfte kleiner. Legt man die mittleren Partikeldurchmesser $\bar{d}$ von Tabelle 4 (Kap. 6.3.2) unter Annahme kugelförmiger Teilchen zu Grunde, steht man vor einem unerwarteten Ergebnis: Die Zahl der Platinpartikel bezogen auf 1000 Oxidpartikel ist bei den Presslingen geringeren Platingehalts größer.

Diese Zahlen können wegen der gemachten Vereinfachungen stark verfälscht sein, insbesondere, da die offensichtlich vorliegende bimodale Teilchenverteilung (Kap. 6.3.3) nicht brücksichtigt ist. Sie werden die Tendenz richtig wiedergeben.

Abb. 34

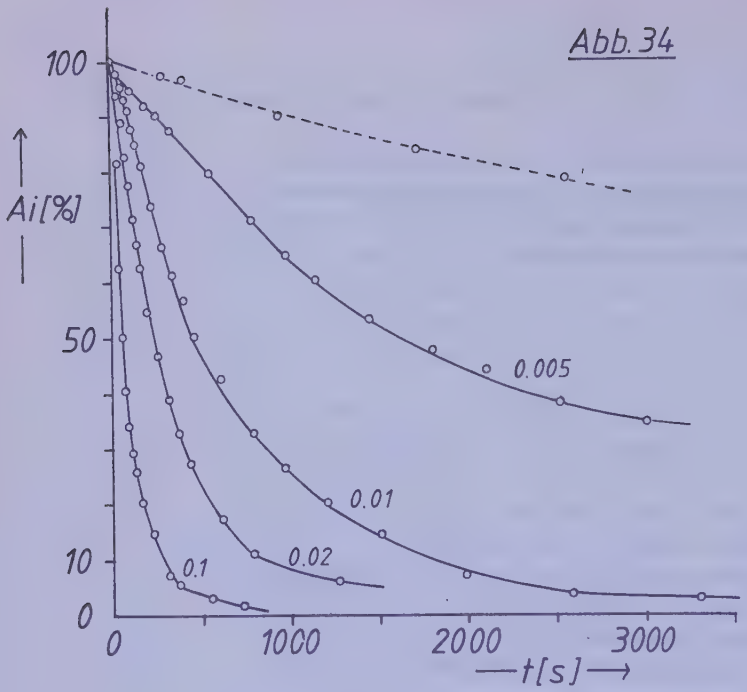
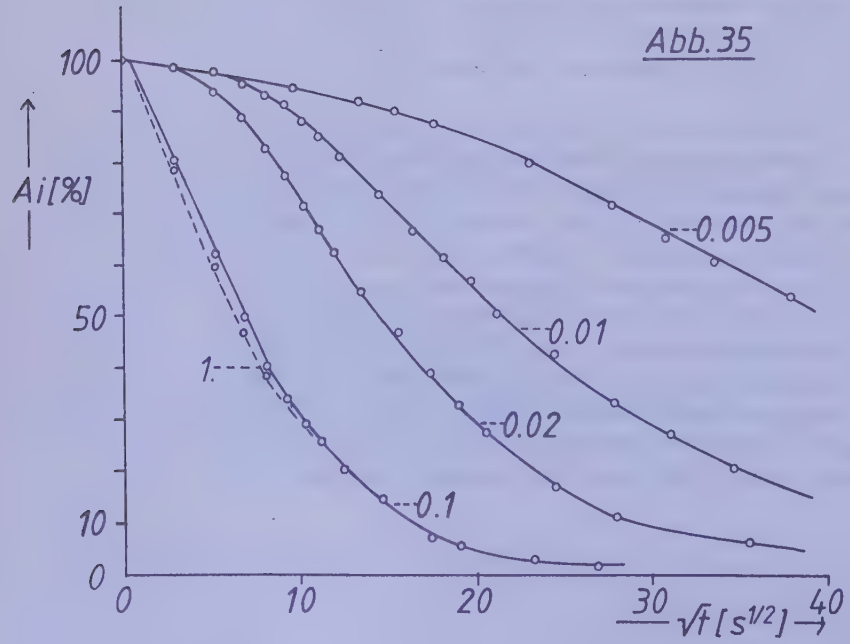

100
Ai[%]
50
10
0
0.005
0.01
0.02
0.1
0
1000
2000
3000
t[s]

Abb. 35


100
Ai[%]
50
10
0
0.005
0.01
0.02
0.1
1
0
10
20
30
40
√t [s^1/2]

Die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs hängt von der Topographie der Kristallite ab (34). Auf kleineren Kristalliten ist mit einer höhren Rauigkeit der topographischen Ebenen zu rechnen (40). Eine Aluminiumoxidoberfläche, auf der die Metallteilchen höher dispergiert sind, kann daher durchaus eine größere Reaktivität zeigen. Unter vergleichbaren Bedingungen (Tabelle 11, Nr. 3 und 7) beträgt der Wert $dAim/d\sqrt{t}$ der Hydrierung für Pt 1 $12.5 \cdot 10^{-4}$ $cm^{-1}s^{-1/2}$ ($A_o = 13.8 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}) und für Pt 0.17 $11.5 \cdot 10^{-4}$ $cm^{-1}s^{-1/2}$ ($A_o = 13.3 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}). Ein vergleichbarer Wert für Pt 10 ist $13.7 \cdot 10^{-4}$ $cm^{-1}s^{-1/2}$ ($A_o = 13.7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}).

Um eine Information über die Auswirkungen der Verlängerung der Diffusionswege auf den H-D-Austausch zu bekommen, wurde wie folgt vorgegangen:
Mit Hilfe des platinbelegten Materials eines zermörserten Presslings (Pt 1, 37 mg/cm^2) wurden durch "Verdünnen" mit Aluminiumoxid Presslinge mit den Gewichtsprozenten 0.1, 0.02, 0.01 und 0.005 hergestellt. Damit hat man vier Presslinge mit gleichen Platinkristalliten und erhält durch konsequent einheitliche Meßvorbereitung vergleichbare Informationen.

Abbildung 34: Messungen in Abhängigkeit von der Verteilungsdichte des Platins, $T_m = T_{re} = 92°C$, $T_a = 530°C$

Platinkonzentrationen: 0.1, 0.02, 0.01 und 0.005 Gewichtsprozent, Herstellung siehe Text
gestrichelte Linie: Reaktion auf dem reinen Oxid

Abbildung 35: s.o., Darstellung in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit, Berücksichtigung der ersten 1600 s

gestrichelte Linie: Reaktion des Presslings, mit dessen zermörserten Material die anderen Presslinge durch Verdünnen mit Aluminiumoxid hergestellt sind

Der Feuchtigkeitsgehalt der Presslinge schwankt in diesen Versuchen relativ stark zwischen $A_o = 17.5 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} für Pt 0.1 und $A_o = 14.0 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} für Pt 1 und Pt 0.005. An quantitative Aussagen aus diesen Versuchen sind daher keine sehr hohen Ansprüche zu stellen und es ist die prozentuale Extinktion Ai der OD-Banden aufgetragen.

In der Auftragung gegen die Wurzel aus der Zeit hat man für den Ausgangspressling Pt 1 und für Pt 0.1 noch einen linearen Anfangsverlauf . Mit abnehmender Verteilungsdichte erscheint der Reaktionsbeginn immer weiter verzögert. Dies ist ebenso für den Pressling, der nur Platin an seinem Aussenrand enthält (Kap. 9.1, Abb. 23 A), der Fall (Abb. 36).

Unerwartet ist die geringe Reaktivitätsabnahme beim Übergang von 1 auf 0.1% Platin durch Verdünnen des einprozentigen Materials im Verhältnis 1:10.

Bei allen vorhergehenden Presslingen ist, wie zu Anfang dieses Kapitels ausgeführt, nicht sicher zu beurteilen, wie unterschiedlich die Verteilungsdichten sind. In diesem Falle ist die Verteilungsdichte und die verfügbare Platinfläche mit Bestimmtheit um den Faktor 1/10 verringert.

Im nächsten Kapitel wird diskutiert, ob ein solches Verhalten mit einem diffusionskontrollierten Vorgang vereinbar ist. Gleichzeitig spricht dieses Verhalten deutlich gegen einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf dem Platin (7).

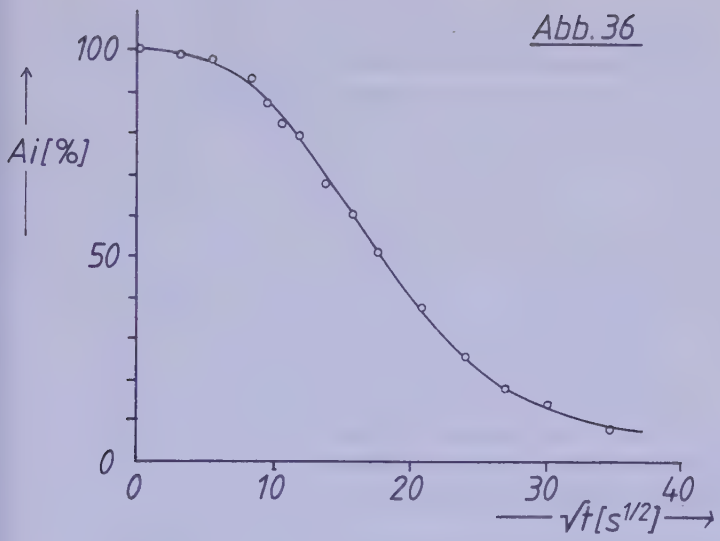


Abbildung 36: Messung mit einer Probe mit 3.5 mm breitem platinbelegtem Aussenrand (Pillendurchmesser 11 mm), siehe auch Abbildung 23 A, Kurve b (Kap.9.1)
$T_m = T_{re} = 92^oC$, $T_a = 530^oC$

10 H-D-AUSTAUSCH UND RADIALDIFFUSION

In diesem Kapitel wird ein einfaches, naheliegendes Modell vorgestellt und seine Anwendbarkeit auf die beobachtete H-D-Austauschkinetik überprüft. Die Überlegungen sollen einer besseren Einordnung insbesondere der im letzten Kapitel beschriebenen Messungen in Abhängigkeit von der Verteilungsdichte des Platins dienen.

Man denke sich den Pressling als eine ebene Fläche in der die Platinpartikel als keisförmige kontinuierliche Quellen diffundierender Teilchen verteilt sind. Der Radius der Quellen sei a.

Zur Zeit t = 0 befinden sich keine Teilchen in der Quelle. Zu allen Zeiten $t > 0$ befindet sich eine konstante Zahl c_o von Teilchen in der Quelle. Dies bedeutet: Es stellt sich sehr schnell eine stationäre Konzentration von Wasserstoffatomen auf den Platinpartikeln ein und wird während der Reaktion aufrecht erhalten.

Die Lösung der Differentialgleichung für eine Diffusion, die von der beschriebenen Quelle aus auf eine unbegrenzte Fläche geht, wird in (9,84) referiert. Sie ist in der Form $c = f(r,t)$ angegeben und beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration c an diffundierenden Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand r von der Quelle.

Die Zahl N der Teilchen, die bis zu einem Zeitpunkt t die Begrenzungslinie der Quelle vom Umfang 2 a überschritten haben, erhält man durch Integration über den Diffusionsfluß an der Stelle r = a :

$$N = \int_0^t -D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} 2\pi a \; dt \qquad [10.1]$$

(D: Diffusionskoeffizient)

bzw. bei vorliegen von n Quellen, die großen Abstand voneinander haben:

$$N = n \int_0^t -D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a} 2\pi a \, dt \qquad [10.2]$$

Damit ergibt sich für N aus der in (9,84) referierten Lösung c = f(r,t):

$$N = n 4\pi a^2 c_o \left[\frac{T^{1/2}}{\pi^{1/2}} + \frac{T}{4} - \frac{T^{3/2}}{12\pi^{1/2}} - \frac{T^2}{16} \cdots\right] \qquad [10.3]$$

mit

$$T = \frac{D\,t}{a^2} \qquad [10.4]$$

Die Gleichung 10.3 ist als Polynom mit dem Argument $T^{1/2}$ anzusehen. Bis zum Glied der dritten Ordnung in $T^{1/2}$ ist sie schon in (20) aufgeführt. Die Berechnung ist hier um ein weiteres Glied weitergeführt worden.

In ihr bedeutet T die dimensionslose Zeit und c_o die stationäre, auf die Flächeneinheit der Quelle bezogene Konzentration der Teilchen in der Quelle. c_o wird im System dieser Arbeit durch den Wasserstoffpartialdruck bestimmt. Diese Abhängigkeit ist experimentell bei zwei Temperaturen bestimmt worden (Kap. 9.4: $c_o \sim p^{0.5}$ bei 300°C und $c_o \sim p^{0.3}$ bei 92°C).

Im Anfangsteil der Reaktion wird, im Falle der Hydrierung der deuterierten Oberfläche, fast jedes H-Teilchen, das die Quelle verlassen hat, gegen ein D-Teilchen austauschen, weil die D-Teilchen noch im starken Überschuß sind. Die Gleichung 10.3 wird zumindestens den Reaktionsanfang des H-D-Austausches

annähernd beschreiben und die Abnahme der Extinktion der OD-Banden in den kinetischen Messungen sollte hier durch folgende Gleichung näherungsweise wiedergegeben werden:

$$A = A_{t=0} - k\left[\frac{T^{1/2}}{\pi^{1/2}} + \frac{T}{4} - \frac{T^{3/2}}{12\,\pi^{1/2}} - \frac{T^2}{16}\cdots\right] \qquad [10.5]$$

mit

$$k = n\,4\pi\,d^2 c_o \qquad [10.6]$$

Hierin ist $A_{t=0}$ die Extinktion der OD-Banden vor Reaktionsbeginn. Im weiteren Verlauf werden immer mehr diffundierende H-Teilchen gegen bereits vorhandene H-Teilchen austauschen und der Vorgang wird langsamer werden als nach Gleichung 10.5 zu erwarten ist.

Bei der Diskussion von Gl. 10.5 wird man zunächst zu berücksichtigen haben, in welcher Größenordnung der dimensionslosen Zeit T man sich bewegt. Sie ist unter den Bedingungen dieser Arbeit nicht bekannt. Für $T^{1/2} < 0.02$ werden die Glieder von höherer Ordnung in $T^{1/2}$ als eins verschwindent klein. Man wird den Kurvenverlauf in diesem Bereich als streng linear ansehen können.

Ein linearer Anfangsverlauf der Extinktionsabnahme in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit wird auch in den H-D-Austauschversuchen durchgehend beobachtet. Eine Ausnahme bilden die im letzten Kapitel aufgeführten Messungen mit geringer Verteilungsdichte des Platins (Kap. 9.8, Abb. 35).

Man wird bei kritischer Betrachtung aus dem experimentell gefundenen linearen Anfangsverlauf nicht rückfolgern können, daß man sich tatsächlich im Experiment im Bereich $T^{1/2} < 0.02$ bewegt.

Abbildung 37 zeigt den Verlauf von A für verschiedene Werte von k nach Gl. 10.5 bis zu Werten von $T^{1/2} = 1$ unter Vernachlässigung des Gliedes von vierter Ordnung in $T^{1/2}$. Auch über diesen größeren Bereich betrachtet ist die Abweichung vom linearen Verhalten nur gering.

In einer Veröffentlichung von Robell et al. (2) wird die geringe Änderung der Steigung im $A/T^{1/2}$- bzw. im $N/T^{1/2}$-Diagramm durch eine doppeltlogarithmische Darstellung von N (dort mit n bezeichnet) gegen T im Bereich $0 < T < 1$ deutlich. Die Steigung ändert sich von 0.5 bei T = 0 nach 0.55 für T = 0.1 und 0.65 für T = 1. Durch eigene Rechnung ist überprüft, daß die Autoren ebenfalls nur die ersten drei Glieder von Gl. 10.3 berücksichtigt haben.

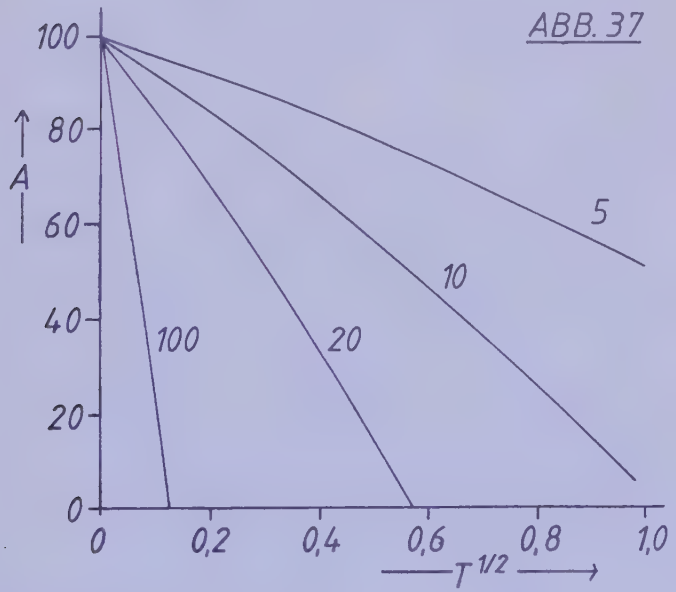


Abbildung 37: Auftragung von A nach Gleichung 10.5 in Abhängigkeit von der Wurzel aus der dimensionslosen Zeit T mit k (Gl. 10.6) als Parameter, A und k in willkürlichen Einheiten , das Glied von vierter Ordnung in $T^{1/2}$ ist vernachlässigt

Der Einfluß des Gliedes von vierter Ordnung in $T^{1/2}$ ist für $T^{1/2} < 1$ nur gering. Es wird statthaft sein, dieses Glied zu vernachlässigen, zumal zu vermuten ist, daß sein Einfluß durch weitere Glieder entgegengesetzten Vorzeichens teilweise kompensiert wird. Für Werte von $T^{1/2} > 1$ können Glieder von höherer Ordnung in $T^{1/2}$, die auch in dieser Arbeit mit überschaubarem Aufwand nicht zu ermitteln waren, schnell Einfluß gewinnen und es ist nicht sinnvoll, die Betrachtung über diesen Bereich hinaus auszudehnen.

Kramer und Andre (20) werten die in ihrem System (Kap. 3) vom Platin auf das Oxid übergetretenen Wasserstoffmengen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit aus. Sie rechtfertigen ihren Ansatz, indem sie auf (2) verweisend Glieder von höherer Ordnung in $T^{1/2}$ als vernachlässigbar betrachten.

In der Konstanten k (Gl. 10.6) treten die Größen n und c_o auf. Die Abhängigkeit von N bzw. A von c_o ist durch die partialdruckabhängigen Messungen im Experiment tatsächlich zu beobachten. Ebenso sollte nach Gl.10.3 n, die Zahl der Platinpartikel in der Volumeneinheit des Presslings, von Einfluß auf N sein. Kramer und Andre (20) stellen dies in ihrer Arbeit auch fest.

Die Verhältnisse bei abnehmender Verteilungsdichte des Platins in dieser Arbeit sind der Abbildung 35 (Kap. 9.8) zu entnehmen. Eine relative Verringerung der Verteilungsdichte des Platins um den Faktor 1/10 beim Übergang von 1 auf 0.1% Platingehalt durch Verdünnen des 1% platinhaltigen Materials mit Aluminiumoxid zieht keine merkliche Reaktivitätsänderung nach sich. Dies steht deutlich im Widerspruch zu Gl. 10.3 bzw. 10.5 und bedeutet, daß die Zahl n der Quellen nicht den erwarteten Einfluß auf die Zahl der grenzflächenüberschreitenden Teilchen N hat.

Vielleicht ist der Abstand zwischen den Platinkristalliten noch zu gering. Dann werden sich die von den einzelnen Quellen ausgehenden Konzentrationsprofile sehr früh überlagern und Ansatz 10.2 ist nicht statthaft.

Man wird daher bei den Presslingen dieser Arbeit mit höherer Verteilungsdichte (hierunter sind alle in Tabelle 4 (Kap. 6.3.2) aufgeführten Presslinge zu zählen) zumindestens unter feuchten Reaktionsbedingungen nicht mehr von einer von isolierten Quellen ausgehenden Diffusion sprechen können.
Nach (20) ist die Differentialgleichung für diesen Fall nur für den Fall paralleler Linienquellen analytisch lösbar. Danach ist die Zahl N der Teilchen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt t die Quelle verlassen haben, nach folgender Gleichung zu ermitteln:

$$N = c_o \left[1 - 8\pi^{-2} exp\left(- \frac{\pi^2 D t}{b^2} \right) \right] \quad [10.7]$$

b: Abstand zwischen den Quellen
(N wird in (20) mit c bezeichnet)

Das heißt: N wächst exponentiell mit t und erreicht einen Grenzwert c_o. Formal betrachtet entspricht dies der Zunahme der Konzentration eines Stoffes nach einer Reaktion erster Ordnung.
Es gibt einzelne Versuche mit feuchten Presslingen (Grenzfall $T_m = T_{re}$) in denen sich die Messwerte bis zu einem Restgehalt an OD-Gruppen von ca. 30% recht gut einer Reaktion erster Ordnung anpassen während gleichzeitg ein linearer Verlauf in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit da ist (Kap. 11, Abb. 40 A und B).

Eine befriedigende Erklärung für das Ausbleiben einer merklichen Reaktivitätsänderung beim Übergang

von 1 auf 0.1% Platingehalt durch Verdünnen des 1% platinhaltigen Materials ist mit Hilfe des Ansatzes 10.7 nicht gegeben. Der Abstand b zwischen den Linienquellen geht mit in die Gleichung ein. Der Abstand zwischen den Platinkristalliten wird sich durch die beschriebene Verdünnung um einen Faktor von ca. 2 erhöhen.

Andererseits wird man dem Ansatz 10.7 nur eine beschränkte Gültigkeit zuordnen können, weil der Pressling ein abgeschlossenes System mit einer im Verhältnis zum Volumen gesehenen großen geometrischen Oberfläche ist. Die Konzentrationsprofile, die insbesondere von solchen Kristalliten ausgehen, die nahe den äußeren Grenzen des Presslings liegen, werden sich nicht symmetrisch in alle Richtungen ausbreiten können.

Auch in geschlossenen Systemen ist mit einem linearen Anfangsverlauf der Reaktion mit der Wurzel aus der Zeit zu rechnen.
Betrachtet man eine stationäre Diffusion von einem Kreisring mit dem Radius a in das Innere des Kreises, so unterscheidet sich die Lösung für N (Gl. 10.3) bzw. A (Gl. 10.5) nur im Vorzeichen des Gliedes von zweiter Ordnung in $T^{1/2}$. Dies bedeutet eine Umkehrung der Krümmung in den Kurven für A (Abb. 37).

Mit weiter abnehmender Verteilungsdichte sollte Ansatz 10.2 eher zu rechtfertigen sein.

In Abbildung 37 stehen die Werte für k im Verhältnis 1 : 5 : 10 : 20. Dies kann man sich nach Gleichung 10.5 experimentell in den Versuchen der Abbildung 35 verwirklicht denken, wenn man von der Platinkonzentration 0.1% aus gesehen die Kurven für die abnehmenden Platingehalte 0.02, 0.01 und 0.005% betrachtet.

Danach ist eine so starke Reaktionsbeschleunigung nach sehr langsamem Anfangsteil, wie sie im Experiment (Abb. 35) beobachtet wird, nicht zu erklären.

Die Ursachen können sowohl in der Natur der Austauschreaktion selbst als auch in den Unzulänglichkeiten des Modells zu suchen sein. Hierzu gehört auch, daß die Gleichungen und Lösungen zunächst auf ein zweidimensionales System beschränkt sind.

Durch partialdruckabhängige Messungen wäre zu klären, ob der für Platingehalte $< 0.1\%$ in Abbildung 35 auftretende Kurvenverlauf nur auf einer Verminderung der Zahl N der diffundierenden Teilchen beruht, oder die Verlängerung der Diffusionswege ebenfalls von Einfluß ist.

11 AUSWERTUNG NACH ANDEREN KONZEPTEN

Am Anfang der Arbeit stand das Problem eine unbekannte Kinetik zu klären und ein Konzept zu erarbeiten, nach dem eine sinnvolle Auswertung der Daten möglich ist. Die Austauschreaktionen zeigten über dem gesamten vermessenen Temperaturbereich (35 - 300°C) das gleiche charakteristische Verhalten hinsichtlich der Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt (Kap. 9.2). Dies sprach für das Vorliegen eines einheitlichen Vorganges, der nicht merklich von Parallel- oder Folgereaktionen begleitet ist.

Ausgangspunkt war eine Auswertung, die eine Überprüfung möglichst allgemeiner kinetischer Ansätze zuläßt. Solche Ansätze sind:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^n \qquad [11.1]$$

$$\frac{dA}{dt} = a e^{-\alpha A} \qquad [11.2] \qquad \text{(Elovich(91))}$$

Im allgemeinsten Fall sind k und n in Gl. 11.1 ihrerseits Funktionen von A.

Die Ermittlung der Steigungen erfolgte numerisch. Das Verfahren von Nelder und Mead, nachdem Anfangsextinktion, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Reaktionsordnung als formale Größen ohne physikalische Bedeutung für die Versuche optimiert wurden, lieferte eine sehr gute Anpassung an die Meßwerte durch eine leicht zu differenzierende Funktion.

Einige Ergebnisse dieser Auswertungen sind an Hand der Abbildungen 38 A und B für Messungen in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt bei konstanter Temperatur und in den Abbildungen 39 A un B für temperaturabhängige Messungen bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt gezeigt.

Das Verfahren ist wegen der sehr großen Fehlermöglichkeiten insbesondere bei hohen Steigungen sehr problematisch und stellt zu hohe Anforderungen an die Genauigkeit, mit der diese Messungen überhaupt durchführbar sind. Dies wird auch an den starken Streuungen in den Abbildungen 38 und 39 B deutlich. Die ursprüngliche Zielsetzung, auf dies Weise ein Extinktions--Zeit Gesetz zu erhalten, das den Kurvenverlauf über einen möglichst weiten Bereich beschreibt, ist als gescheitert zu betrachten.

Weiterhin fiel bei den Auswertungen auf, daß sich auf relativ feuchten Presslingen (Grenzfall $T_m = T_{re}$) die Meßwerte oft recht gut einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung anpassen. Wenn beides nicht zutrifft, wird die beste Anpassung mit einer Reaktionsordnung von 1.5 erreicht.

Auf diesen Sachverhalt wurde schon in Kapitel 9.4 an Hand der Abbildungen 30 A und B hingewiesen. Hier ließen die Meßwerte eine Auswertung nach dem Wurzel--Zeit-Konzept und eine Auswertung nach einer Reaktion zweiter Ordnung zu.

Die Abbildungen 40 A und B zeigen ein Beispiel für eine Reaktion, in der sich die Meßwerte über einen weiten Bereich recht gut einer Reaktion erster Ordnung anpassen. Die Meßtemperatur beträgt 205°C. Unterhalb 300°C verbleiben auch auf feuchten Presslingen Restkonzentrationen von grundsätzlich schwer austauschenden Hydroxylgruppen. Sie werden für das Abweichen vom linearen Verlauf im lnA/t-Diagramm (Abb. 40 B) mitverantwortlich sein.

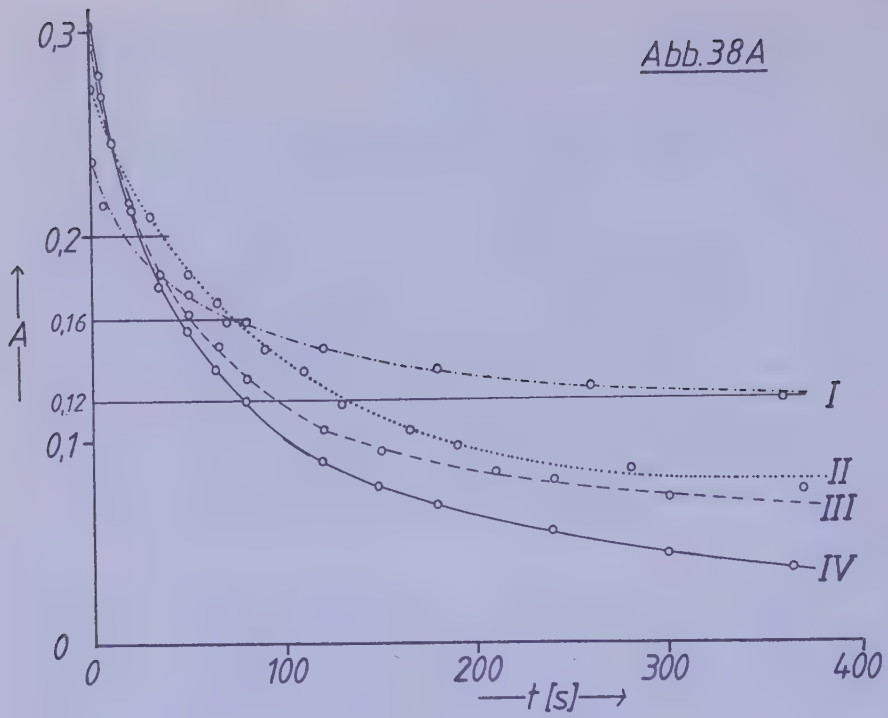


Abbildung 38 A: feuchtigkeitsabhängige Messungen
T_m = 300°C (573 K) T_a = 530°C (803 K)

Die Abbildung ist auch in Kapitel 9.1 aufgeführt (Abb. 22 B). Die Parallelen zur Abszisse kennzeichnen die Extinktionen, bei denen die Steigungen, die in Abbildung 38 B aufgeführt sind, ermittelt sind.

I : $A_o = 2.1 \ 10^{-3} \ cm^{-1}$
II : $A_o = 3.1 \ 10^{-3} \ cm^{-1}$
III : $A_o = 3.5 \ 10^{-3} \ cm^{-1}$
IV : $A_o = 4.26 \ 10^{-3} \ cm^{-1}$

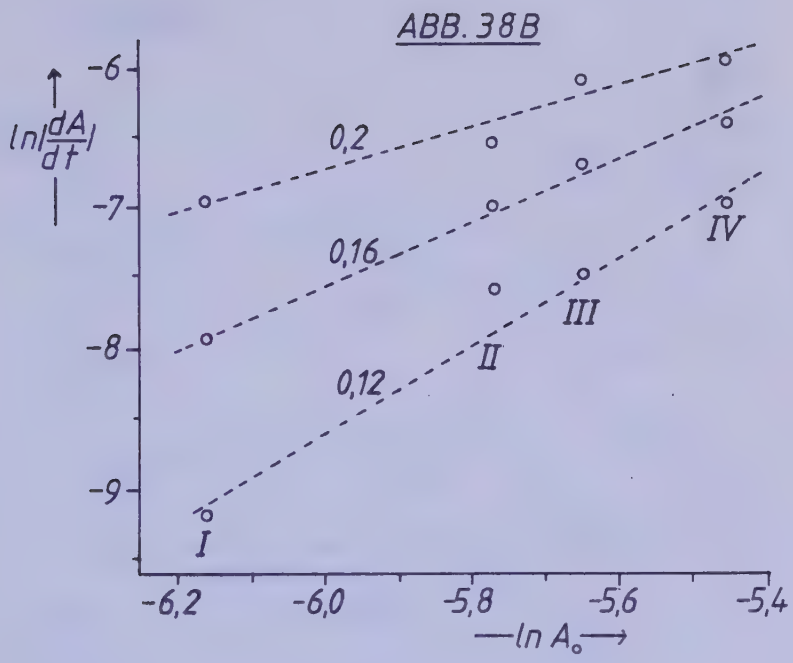


Abbildung 38 B: doppeltlogarithmische Auftragung der Steigungen, die an den in Abbildung 38 A gekennzeichneten Stellen ermittelt sind, gegen den Feuchtigkeitsgehalt A_o

ABB. 39 A

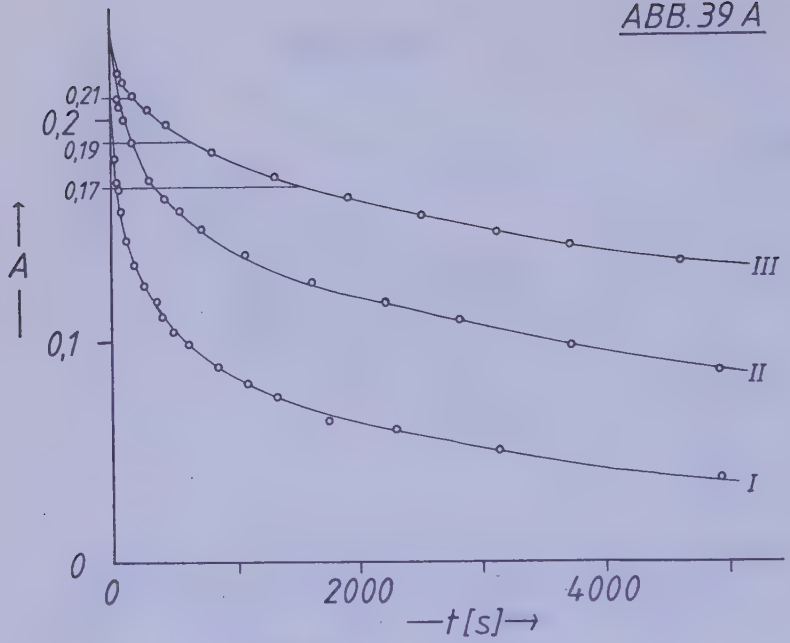


Abbildung 39 A: temperaturabhängige Messungen
T_a = 530°C (803 K), A_o = 2.1 10^{-3} cm^{-1}

Die Abbildung ist auch in Kapitel 9.1 über einen größeren Zeitbereich aufgeführt (Abb. 22 C).
Die Parallelen zur Abszisse kennzeichnen die Extinktionen, bei denen die Steigungen, die in Abbildung 39 B zu Grunde liegen, ermittelt sind.

I : T_m = 300°C (573 K)
II : T_m = 272°C (545 K)
III : T_m = 239°C (512 K)

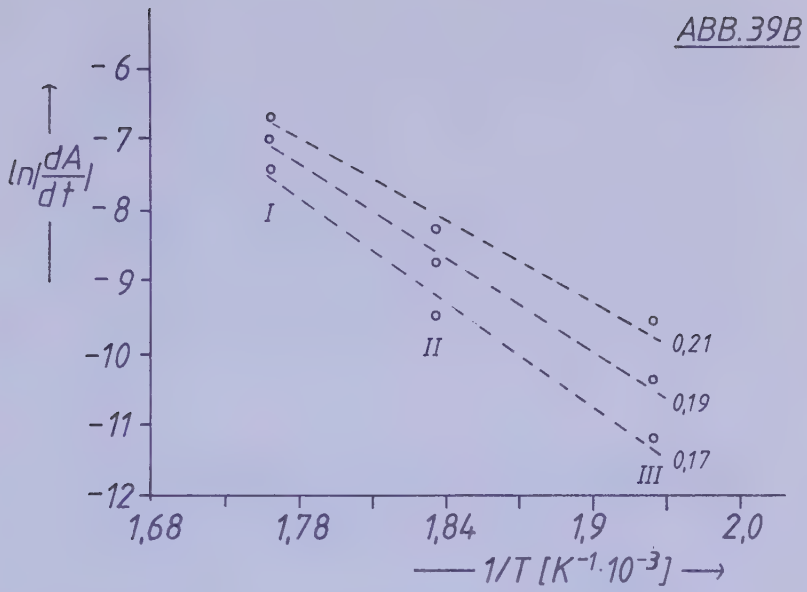


Abbildung 39 B: Arrhenius-Diagramm zu den temperaturabhängigen Messungen der Abbildung 39 A. Die Aktivierungsenergien betragen 110 kJ/mol bei A = 0.21, 132 kJ/mol bei A = 0.19 und 147 kJ/mol bei A = 0.17.

Man ist geneigt zu vermuten, daß der schnelle Reaktionsteil grundsätzlich einer Reaktion erster Ordnung gehorcht während die restlichen OD-Gruppen in einer langsamen Paralellreaktion austauschen. Das Abknicken der Kurve in Abbildung 40 B ist jedoch auf den Einfluß der in Kapitel 9.2 erwähnten sehr schwer zugänglichen OD-Gruppen zurückzuführen. Sie sind sehr wohl zu unterscheiden von dem Großteil der Hydroxylgruppen, die mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt sehr leicht erreicht werden. Eine Auswertung , in der der schnelle Reaktionsteil durch eine Reaktion erster Ordnung angepaßt wurde,führte zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Abbildung 40 A: H-D-Austausch eines Presslings mit $T_m = T_{re} = 205^{\circ}C$, Auftragung gegen die Wurzel aus der Zeit

Abbildung 40 B: siehe 40 A, Auftragung nach einer Reaktion erster Ordnung

ABB. 40 A

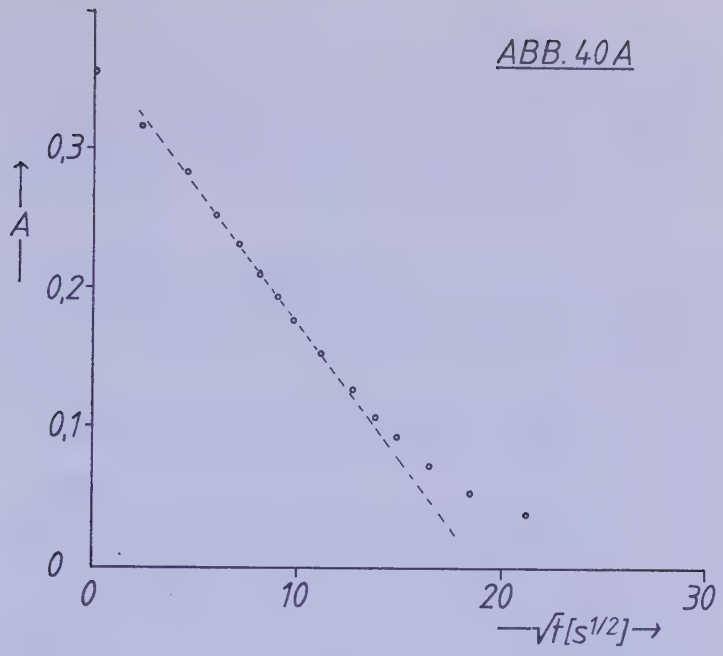
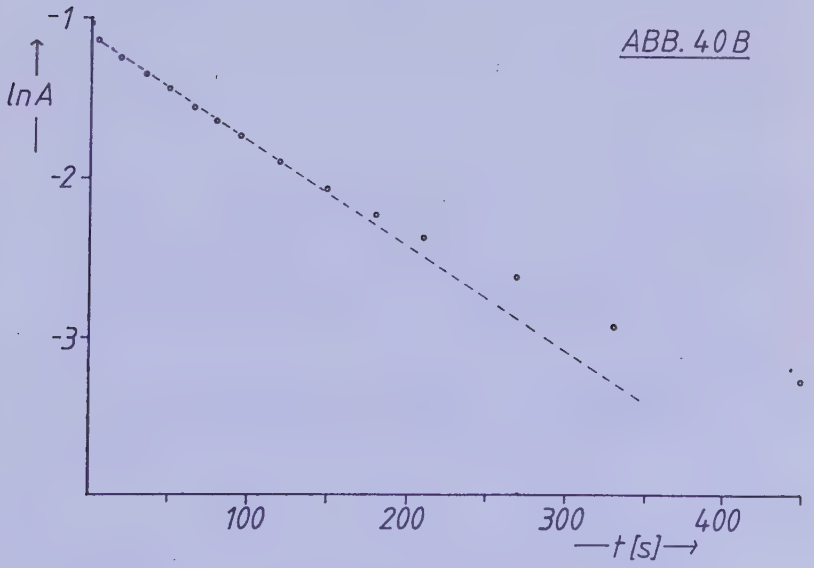


ABB. 40 B



12 ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie wurde der Austausch der Deuteroxylgruppen eines γ-Aluminiumoxids mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinkristalliten im Temperaturbereich 35 bis 300°C untersucht.

Man kann bei konsequent gleichbleibender Meßvorbereitung und trockenem, insbesondere sauerstoffreiem Gasstrom, relativ hohe Ansprüche an die Reproduzierbarkeit dieser Messungen stellen.

Die Auswertung der Daten nach einem Konzept, dem der lineare Anfangsverlauf der Extinktionsabnahme der OD-Banden mit der Wurzel aus der Zeit zu Grunde liegt, führte in gewissen Grenzen zu einem in sich geschlossenem Bild. Es sei deutlich daraufhingewiesen, daß ein Großteil der gemachten Aussagen mit diesem Konzept steht und fällt.
Der lineare Anfangsverlauf mit der Wurzel aus der Zeit ist experimentell eindeutig festgestellt. Die Auswertung der Daten nach diesem Konzept stand zu Anfang nicht im Mittelpunkt sondern hat sich im Laufe der Arbeit nach umfangreichen Versuchen, die Daten anders auszuwerten, als die einzig vernünftige Möglichkeit herausgestellt.

Danach wird im vermessenen Temperaturbereich die Reaktion durch eine Diffusion von Wasserstoffteilchen kontrolliert, der eine dissoziative Adsorption auf dem Platin vorausgeht. Die Platinpartikel sind als Quellen von Teilchen zu betrachten, deren Diffusion offensichtlich an zusammenhängende Bezirke von Hydroxylgruppen gebunden ist.
Entsprechend hat man auf feuchten Presslingen auch bei relativ niedrigen Temperaturen (< 100°C) eine sehr schnelle Austauschreaktion und es verbleibt nur ein

Restgehalt von ca. 10% langsam austauschender Hydroxylgruppen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Autoren (7,8,16,89), die in feuchten Systemen auch bei Raumtemperatur einen erheblichen Spillover-Effekt beobachten.

Mit steigenden Ausheiztemperaturen nimmt der Feuchtigkeitsgehalt der Presslinge ab und der Anteil der schnell austauschenden Hydroxylgruppen sinkt. Offensichtlich entstehen immer mehr Bezirke von Hydroxylgruppen, die weniger häufig über nächste Nachbarn mit anderen Bezirken verbunden sind und es verbleibt ein immer größerer Anteil langsam austauschender OD-Gruppen.

Im schnellen Reaktionsteil steht die Steigung im Wurzel-Zeit-Diagramm mit dem Feuchtigkeitsgehalt A_o in einem exponentiellen Zusammenhang ($dA/d\sqrt{t} \sim A_o^b$, b liegt zwischen 1.7 und 2.5). Das Auffinden dieses Zusammenhangs war ein wesentlicher Fortschritt für den weiteren Gang der Arbeit, da von hier an erst die Aussicht bestand, Gesetzmäßigkeiten quantitativ erfassen zu können.

Eine der interessantesten Beobachtungen in dieser Arbeit sind die sprunghaften Änderungen der Reaktivität bei einer weniger konsequenten Meßvorbereitung. Insbesondere durch Vermessen der Rückreaktion (Deuterierung der Hydroxylgruppen) unmittelbar nach erfolgter Hydrierung ist sichergestellt, daß keine Vergiftung des Platins vorliegt. Oft ist eine Verminderung der Reaktivität bei der Hydrierung mit einer Reaktivitätserhöhung bei der Deuterierung gekoppelt und umgekehrt. Es treten bevorzugt die Isotopiefaktoren 1.36 und 1.84 bzw. deren Kehrwerte auf. Zusätzlich sind einige Werte um 1 und relativ große Werte von 3.2 und 3.4 zu verzeichnen.

Eine Diffusion durch Platzwechsel unter den Hydroxylwasserstoffatomen ist mit einem von Eins verschiedenen Isotopiefaktor nicht zu vereinbaren (90).

Eine Verringerung der Verteilungsdichte des Platins über einen relativ weiten Bereich von ca. 50 bis 5 Platinpartikeln auf 10 000 Oxid-Partikel zieht keine merkliche Änderung der Reaktivität auf feuchten Presslingen nach sich. Offensichtlich überlagern sich die von den einzelnen Platinkristalliten ausgehenden Konzentrationsprofile sehr schnell. Die Zahl der Teilchen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt die Quelle verlassen haben,wird sich nicht durch Addition der von einzelnen als isoliert zu betrachtenden Quellen ausgenden Teilchenzahlen ergeben.
Der Einfluß des Partialdruckes auf die Zahl der grenzflächenüberschreitenden Teilchen wird hiervon nicht berührt. Er beruht auf anderen Ursachen, nämlich der Veränderung der stationären Teilchenkonzentration auf den Platinkristalliten.
Die Veränderungen beim Übergang zu noch geringeren Verteilungsdichten des Platins können durch ein einfaches Kreisquellendiffusionsmodell nicht geklärt werden. Sie sollten weiterhin Gegenstand von Experimenten und theoretischen Überlegungen sein.

Die Schwingungsbande des linear auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids (2090 cm^{-1}) ist grundsätzlich geeignet, die Dispersion der Platinkristallite zu kontrollieren. Es sind bestimmte Vorbehandlungsbedingungen (Ausheizen bei 530°C in Helium) einzuhalten, um ein definiertes Spektrum zu erhalten. Sie ist nach dem bisherigen Wissensstand nicht geeignet, Aussagen über die Oberflächenheterogenität der Platinkristallite zu machen.

In Bezug auf die Wechselwirkung des auf Platin chemisorbierten Kohlenmonoxids mit Wasserstoff wurden einige über die bisherigen Literaturerfahrungen hinausgehenden Beobachtungen festgehalten. Bei entsprechend hoch ausgeheizten Presslingen (ca. 450 bis 530°C) ist parallel zur Adsorption des Kohlenmonoxids auf dem Platin die Bildung von Hydrogenkarbonatspezies zu verzeichnen.

Mit Hilfe der Schwingungsbande des linear auf Platin gebundenen Kohlenmonoxids und Guinier-Aufnahmen wurden mittlere Partikeldurchmesser bestimmt. Neben einem mehr oder weniger großen Anteil von Teilchen mit einem Durchmesser von 40 bis 60 nm liegt eine Mehrzahl von Teilchen mit 1 bis 10 nm vor, die durch die Guinier-Aufnahmen wegen zu großer Linienverbreiterung nicht mehr erfaßt werden. Bei einem Pressling ist dieser Sachverhalt auch durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt.

Das Auftreten einer breiten, vielleicht sogar bimodalen Teilchenverteilung erschwert sichere Aussagen über die Verteilungsdichte (Zahl der Platinpartikel bezogen auf die Zahl der Oxid-Partikel). Bei abnehmender Platinkonzentration und gleichen Reduktionsbedingungen nimmt sie wegen der Zunahme des Dispersionsgrades im Bereich von ca. 2 bis 0.1% eher noch zu. Dies geht auch aus den Angaben anderer Autoren hervor (20).

LITERATURVERZEICHNIS

1 J.H.Sintfelt, P.J.Lucchesi
J.Am.Chem.Soc. 85, 3365 (1963)

2 A.J.Robell, E.V.Ballou, M.Boudart
J.Phys.Chem. 68, 2748 (1964)

3 P.Antonucci, N.van Truang, N.Giordano, R.Maggiore
J.Catal. 75, 140 (1982)

4 D.Bianchi, G.E.Gardes, G.M.Pajonk, S.J.Teichner
J.Catal. 38, 135 (1975)

5 M.Lacroix, G.Pajonk, S.J.Teichner
Proc. Intern. Congr. on Catalysis 7th, Tokyo, No. A17 (1980)

6 K.Fujimoto, S.Toyoshi
Proc. Intern. Congr. on Catalysis 7th, Tokyo, No. A14 (1980)

7 R.B.Levy, M.Boudart
J. Catal. 32, 304 (1974)

8 M.Boudart, M.A.Vannice, J.E.Benson
Z. Phys. Chem. N.F. 64, 171 (1969)

9 W.C.Neikam, M.A.Vannice
J. Catal. 27, 207 (1972)

10 E.Baumgarten, H.Höffkes
Z. Phys. Chem. N.F. 121, 95 (1980)
Z. Phys. Chem. N.F. 121, 107 (1980)

11 E.Baumgarten, F.Weinstrauch
Spectrochim. Acta 35A, 1315 (1979)
Spectrochim. Acta 35A, 1323 (1979)

12 E.Baumgarten, A.Zachos
J. Catal. 69, 121 (1981)

13 E.Baumgarten, A.Zachos
Z. Phys. Chem. N.F. 127, 99 (1981)

14 W.K.Hall, F.E.Lutinski
J. Catal. 2, 518 (1963)

15 J.Carter, P.Lucchesi, P.Corneil, D.Yates, J.Sintfelt
J. Phys. Chem. 69, 3070 (1965)

16 R.P.Eischens, W.A.Pliskin
Adv. Catalysis 10, 1 (1958)

17 T.-C.-Sheng, I.D.Gay
J.Catal. 71, 119 (1981)

18 P.R.Norton
Surf. Sci. 44, 129 (1974)

19 G.D.Zakumbaeva, S.V.Artamonov
Kin. Catal. 21, 1115 (1980)

20 R.Kramer, M.Andre
J. Catal. 58, 287 (1979)

21 E.Baumgarten, F.Weinstrauch
Spectrochim. Acta 34A, 1155 (1978)

22 P.R.Griffiths,
Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy,
J.Wiley & Sons, Inc.,New York (1975)

23 F.Weinstrauch
Dissertation, Universität Düsseldorf (1976)

24 V.B.Kazansky
Kin. Katal. 21, 159 (1980)

25 A.J.Tyler, F.H.Hambleton, J.A.Hockey
J. Catal. 13, 35 (1969)

26 V.B.Kazansky, A.M.Gritscov, V.M.Andreev, G.M.Zhidomirov
J. Mol. Catal. 4, 135 (1978)

27 E.Borello, G.D.Gatta, B.Fubini, C.Morterra, G.Venturello
J. Catal. 35, 1 (1974)

28 H.Knözinger, R.Ress
Z. Phys. Chem. N.F. 59, 49 (1968)

29 Dr. Ettlinger, Firma Degussa
persönliche Mitteilung

30 E.Baumgarten, A.Zachos
Spectrochim. Acta 37A, 757 (1981)

31 E.Wagner, H.Brünner
Angew. Chem. 72, 744 (1980)

32 M.L.Hair,
Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry,
Marcel Dekker, Inc., New York (1967)

33 H.Knözinger, H.Stolz, H.Bühl, G.Clement, W.Meye
Chem. Ing. Technik 42, 548 (1970)

34 G.A.Somorjai
Catal. Rev. Sci. Eng. 18, 173 (1978)

35 J.Freel
J. Catal. 25, 149 (1972)

36 E.Kikuchi, P.C.Flynn, S.E. Wanke
J. Catal. 34, 132 (1974)

37 H.L.Gruber
Anal. Chem. 34, 1828 (1962)

38 T.A,Dorling, R.L.Moss
J. Catal. 7, 378 (1967)

39 H.P.Klug, and L.E.Alexander,
X-Ray Diffraction Procedures,
Wiley & Sons, Inc., New York (1974)

40 E.-G.Schlosser
Ber. Bunsenges. f. Phys. Chemie 73, 338 (1969)

41 M.J.Yacamán, J.M.Dominguez
J. Catal. 64, 213 (1080)

42 J.Sárkány, R.D.Gonzales
Appl. Spectr. 36, 320 (1982)

43 M.A.Vannice, C.C.Twu
J.Chem. Phys. 75, 5944 (1981)

44 N.W.Cant, R.A.Donaldsen
J. Catal. 78, 461 (1982)

45 R.A,Shigeishi, D.A.King
Surf, Sci. 58, 379 (1976)

46 G.Ertl, M.Neumann, K.M.Streit
Surf. Sci. 64, 393 (1977)

47 G.Bróden, G.Pirug, H.P.Streit
Surf. Sci. 72, 45 (1978)

48 A.Crossley, D.A.King
Surf. Sci. 95, 131 (1980)

49 H.Heyne, F.C.Tompkins
Trans. Faraday Soc. 45, 1274 (1967)

50 R.A. Van Nordstrand, J.Lincoln, A. Carnevale
Anal. Chem. 36, 819 (1964)

51 J.M.Basset, G.Dalmai-Imelik, M.Primet, R.Mutin
J.Catal. 37, 22 (1675)

52 G.B. Mc. Vicker, R.L.Garten, R.T.Baker
J.Catal. 54, 129 (1978)

53 P.C.Flynn, S.E.Wanke
J. Catal. 34, 390 (1974)

54 P.C.Flynn, S.E.Wanke
J. Catal. 37, 432 (1975)

55 M.Bartok, J.Sárkány, A.Sitkai
J. Catal. 72, 236 (1981)

56 Dr. Seibold, Firma Degussa
persönliche Mitteilung

57 J.B.Peri
J. Phys. Chem. 69, 220 (1965)

58 H.Knözinger, P.Ratnasamy
Catal. Rev. Sci. Eng. 7, 31 (1978)

59 D.Hollenberg
Dissertation, Universität Düsseldorf (1980)

60 J.B.Peri
J. Phys. Chem. 96, 211 (1965)

61 D.Freude, W.Oehme, H.Schmiedel, B.Stauchte
J. Catal. 32, 137 (1974)

62 P.Jacksen, G.D.Parfitt
Trans. Faraday Soc. 67, 2481 (1971)

63 F.H.Hambleton, J.A.Hockey, J.A.G. Tayler
Trans. Faraday Soc. 62, 795 (1966)

64 D.A.Griffiths, D.W.Fuerstenau
J. Colloid. Int. Sci. 80, 271 (1981)

65 R.S. Mc Donald
J. Phys. Chem. 62, 1168 (1958)

66 N.Sheppard, T.T.Nguyen
Proc. Intern. Congr. "Vibrations of Adsorbed Layers",
Kernforschungsanlage Jülich, June 1978

67 H.Froitzheim, H.Hopster , H.Ibach, S.Lehwald
Appl. Phys. 13, 147 (1977)

68 H.-J.Krebs, H.Lüth
Appl. Phys. 14, 337 (1977)

69 K.Tanaka, J.M.White
J. Catal. 79, 81 (1983)

70 M.P.Primet,J.-M.Basset,M.-V.Mathieu
Faraday Trans. I 70, 293 (1974)

71 A.Bewick, K.Kunimatsu, J.Robinson, J.W.Russell
J. Electroanal. Chem. 119, 175 (1981)

72 J.-P.Candy, P.Fouilloux, M.Primet
Surf. Sci. 72, 167 (1978)

73 S.Tsuchiya, Y.Amenomiya, R.J.Cvetanovic
J. Catal. 19, 245 (1970)

74 L.H.Little,
Infrared Spectra of Adsorbed Species,
Academic Press, London New York (1966)

75 M.A.Vannice, C.C.Twu, S.H.Moon
J. Catal. 79, 70 (1983)

76 K.Kunimatsu
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 30, 215 (1983)

77 R.K.Herz, D.F. Mc Cready
J. Catal. 81, 358 (1983)

78 D.M.Haaland, F.L.Williams
J. Catal. 76, 450 (1982)

79 G.D.Gatta, B.Fubini, G.Ghiotti, C.Morterra
J. Catal. 43, 90 (1076)

80 N.D.Parkyns
J. Chem. Soc. (A) 1919 (1967)

81 D.W.Blakely, G.A.Somorjai
Surf. Sci. 65, 419 (1977)

82 H.Hopster, H.Ibach
Surf. Sci. 77, 109 (1978)

83 M.R. Mc Clellan, J.L.Gland, F.R. Mc Feeley
Surf. Sci. 112, 63 (1981)

84 H.S. Carslaw, and J.C. Jaeger,
Conduction of Heat in Solids,
Oxford university Press, London/New York, 1959

85 E.Baumgarten, A.Zachos
Spectrochim. Acta 37 A, 93 (1981)

86 P.G.Menon, G.F.Froment
J. Catal. 59, 138 (1979)

87 K.Kunimori, Y.Ikeda, M.Soma, T.Uchijima
J. Catal. 79, 185 (1983)

88 Y.F.Chu, E.Ruckenstein
J. Catal. 55, 281 (1978)

89 R.R.Cavanagh, J.T.Yates
J.Catal. 68, 22 (1981)

90 K.Hauffe,
Diffusion in und an festen Stoffen,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966

91 M.J.D.Low
Chem. Rev. 60, 262 (1960)

Lebenslauf

Ich wurde am 25.4.1953 in Kiel geboren. Meine Eltern sind der Fernmeldehauptwart a.D. Werner Denecke und seine Ehefrau Erika Denecke, geb. Kaiser. Ich bin lutherisch evangelisch.

Wenige Monate nach meiner Geburt zogen wir um nach Solingen. Hier besuchte ich ab April 1964 das Gymnasium Schwertstraße. Nach der Reifeprüfung (Mai 1972) war der Grundwehrdienst zu leisten.

Das Studium der Chemie nahm ich im Oktober 1973 in Düsseldorf auf. Das Vordiplom erfolgte im Februar 76 und die mündliche Diplomprüfung im Februar 79.

Meine Diplomarbeit fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus an. Mit der vorliegenden Arbeit bin ich seit Mai 1980 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. E. Baumgarten beschäftigt.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606